



TITLE:

# スピン三重項超伝導体のdベクトル (<シリーズ>超伝導・超流動研究の 接点)

AUTHOR(S):

柳瀬, 陽一

---

CITATION:

柳瀬, 陽一. スピン三重項超伝導体のdベクトル(<シリーズ>超伝導・超流動研究の接点). 物性研究 2011, 97(2): 99-148

ISSUE DATE:

2011-11-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169624>

RIGHT:

---

**シリーズ 「超伝導・超流動研究の接点」**


---

## スピン三重項超伝導体の d ベクトル

新潟大学 理学部 柳瀬 陽一<sup>1</sup>

(2011 年 9 月 26 日受理)

### 目 次

<b>1</b>	<b>はじめに</b>	<b>100</b>
<b>2</b>	<b>BCS 理論からスピン三重項超伝導へ</b>	<b>101</b>
<b>3</b>	<b>スピン三重項超伝導・超流動の基礎</b>	<b>102</b>
3.1	スピン三重項超伝導・超流動の秩序変数：d ベクトル . . . . .	103
3.2	スピン三重項超伝導・超流動の主な研究対象 . . . . .	105
3.2.1	基本的な対称性による分類 . . . . .	105
3.2.2	スピン三重項超伝導のメカニズム . . . . .	106
3.3	多重超伝導相図 . . . . .	107
<b>4</b>	<b>スピン三重項超伝導体の d ベクトルを決めるものは何か？</b>	<b>108</b>
4.1	回転対称性がある場合：超流動ヘリウム 3 から学ぶこと . . . . .	108
4.1.1	弱結合理論：ギャップの等方性 . . . . .	109
4.1.2	強結合効果：フィードバック効果 . . . . .	109
4.1.3	スピン軌道相互作用：双極子相互作用 . . . . .	110
4.2	超流動から超伝導へ . . . . .	111
4.2.1	点群による分類 . . . . .	111
4.2.2	スピン軌道相互作用：90 年代から続く議論の焦点 . . . . .	113
4.3	d 電子系スピン三重項超伝導体の d ベクトル：ほぼ厳密な結果 . . . . .	116
4.4	ルテニウム酸化物： $D_{4h}$ の例 . . . . .	118
4.4.1	$(\alpha, \beta)$ バンドが超伝導になる場合 . . . . .	121
4.4.2	$\gamma$ バンドが超伝導になる場合 . . . . .	123
4.4.3	$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の d ベクトル . . . . .	124
4.5	コバルト酸化物： $D_{6h}$ の例 . . . . .	126

---

<sup>1</sup>E-mail: yanase@phys.sc.niigata-u.ac.jp

<b>5</b>	<b>磁場中のスピン三重項超伝導状態：微視的理論に基づく研究</b>	<b>129</b>
5.1	磁場の効果	130
5.1.1	常磁性対破壊効果	130
5.1.2	スピン偏極効果	131
5.1.3	軌道対破壊効果	131
5.2	微視的理論から現象論へのマッピング	132
5.3	ルテニウム酸化物	133
5.4	コバルト酸化物	136
5.5	重い電子系スピン三重項超伝導体：UPt <sub>3</sub>	137
<b>6</b>	<b>空間反転対称性がない超伝導、磁性超伝導</b>	<b>139</b>
6.1	空間反転対称性がない超伝導	139
6.2	局所的な空間反転対称性がない超伝導	140
6.3	強磁性超伝導	140
6.4	反強磁性超伝導	141
<b>7</b>	<b>まとめと今後の課題</b>	<b>142</b>

## 1 はじめに

この解説ではスピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトルに関する微視的理論の概要を述べたい。スピン三重項超伝導に対する興味を挙げれば尽きることはないが、微視的理論が初めに目指すところは明確である。それは、スピン三重項超伝導体の秩序変数である  $d$  ベクトルの構造を決定することである。つまり「どのような場合に、どのようなスピン三重項超伝導状態が、どのような理由で現れるのか」を知ることができれば、一定の目標を達成したことになる。この 10 年ほどの間にそのような研究は大きく発展し、未だ途半ばではあるものの、一定の段階に到達できたと考えている。それがスピン三重項超伝導に特有の興味深い現象の発見とその理解に対しても大きな寄与をすることは明らかである。これまでに得られた知見を平易な言葉でまとめることで、これから続く研究の道標となることを期待したい。

スピン三重項超伝導に対する理論研究の長い歴史において、微視的理論は決して主役ではなかった。むしろ中心であったのは多成分秩序変数が生み出す様々な現象を記述する現象論的理論である。それは非常に多くの知見を与えてくれたが、同時のその限界も明らかになってきた。それにもかかわらず微視的理論が発展しなかったのは、理論そのものの難しさとその信頼性に対する問題があったからである。しかし、最近の異方的超伝導に対する理論研究の発展はその状況を変えつつある。一部の物質に対しては第一原理的な立場から現実のスピン三重項超伝導状態を議論できるようになったからである。これまで微視的理論と現象論的理論の間には大きな隔たりがあったが、その状況も解消されつつある。微視的理論から現象論的理論を導出することが可能になり、

両者を結びつけることもできるようになっている。本来、微視的理論と現象論は相補的な存在であり、今後の理論研究においても両者の融合が一つの潮流になると期待している。

本解説の構成は以下のようにになっている。2 章では「狭い意味の BCS 理論」の枠組みを越えて現れたスピン三重項超伝導という概念を、エキゾチック超伝導の代表例という観点から説明する。この解説がシリーズ「超伝導・超流動研究の接点」の最後であることを意識して書いた短い章である。3 章はスピン三重項超伝導の基礎をまとめたものである。3.1 節では秩序変数である d ベクトルを導入し、3.2 節では研究対象となるスピン三重項超伝導体あるいは超流動体を紹介する。それらは基本的な対称性（回転対称性、空間反転対称性、時間反転対称性）によって分類される。3.3 節ではスピン三重項超伝導の特徴である多重相図の具体例として、超流動ヘリウム 3、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{UPt}_3$  の多彩な相図を紹介する。4 章では、ゼロ磁場でのスピン三重項超伝導状態の構造とその起源を決定する微視的理論について解説する。4.1 節では超流動ヘリウム 3 の研究を概観し、4.2 節では固体電子系超伝導の研究にあたって重要となる点を述べる。4.3 節では d 電子系スピン三重項超伝導体の d ベクトルに対して「ほぼ厳密に」成立する一般的なルールを説明し、具体的な応用例としてルテニウム酸化物とコバルト酸化物の研究をそれぞれ 4.4 節、4.5 節で紹介する。5 章では、微視的理論の結果に基づいて行われた磁場中超伝導多重相図の研究について解説する。5.1 節では磁場の効果に関する基礎知識をまとめ、5.2 節では微視的理論から現象論的理論を導出する方法を述べる。5.3 節ではルテニウム酸化物を対象に行った研究を紹介し、実験結果との比較を行う。5.4 節ではコバルト酸化物を念頭に置いた研究成果から、非ユニタリー状態や半整数量子渦を含めた多彩なスピン三重項状態が現われる例を紹介する。4 章と 5 章が最近の理論的發展にあたる部分であり、この解説の本丸ともいえるべき章となる。6 章では、最近の話題である空間反転対称性がない系の超伝導や磁性と共存する超伝導について述べる。これらと典型的なスピン三重項超伝導との比較から、空間反転対称性と時間反転対称性が d ベクトルに対して決定的に重要な役割を果たしていることが理解されると思う。7 章では今後の課題について私見を述べ、本解説のまとめとする。最後に本シリーズ「超伝導・超流動研究の接点」を企画し担当編集委員を務めた一人としての感想を述べるが、この解説の内容と直接の関係はない。

## 2 BCS 理論からスピン三重項超伝導へ

今年は 2011 年、ヘイケ・カマリン・オンネスによる超伝導の発見から 100 年を記念する年である [1]。この 100 年間のおよそ中頃、1957 年に超伝導の基本的なメカニズムが理論的に解明された。ジョン・バーディーン、レオン・ニール・クーパー、ジョン・ロバート・シュリーファーの 3 人による BCS 理論 [2] の登場である。BCS 理論は電気抵抗の消失やマイスナー効果、磁束の量子化、エネルギーギャップの存在といった超伝導現象をほぼ完全に解明し、超伝導の標準理論として確固たる地位を築くに至っている。

BCS 理論の基本的なアイデアは「クーパーペアの対凝縮」にある。このアイデアは現在知られている全ての超伝導体において正しいと考えられている。しかし「狭い意味での BCS 理論」の枠を越えた超伝導相がこれまでに数多く発見されており、それが現在も活発な超伝導研究が続く理

由の一つになっている。クーパー対はいくつかの量子数を持つが、その中で特に重要なのは相対角運動量、全スピン、重心運動量の3つである。BCS理論はそれぞれ相対角運動量 = 0、全スピン = 0、重心運動量 = 0 のクーパー対を仮定した<sup>2</sup>。これがいわゆるスピン一重項 S 波超伝導であり、「狭い意味での BCS 理論」とはこのことを指す。スピン一重項 S 波超伝導は全ての量子数がゼロであるため、内部自由度を持たない。一方、いずれかの量子数が有限であれば超伝導体は内部自由度を持つことになり、新しい物理が生まれることが期待される。その典型的な例として、内部自由度の存在は新しい対称性の破れと密接に関わっている。「対称性の破れがあれば、それは内部自由度の存在を示唆する。」ことは物性物理に限らず素粒子物理や原子核物理など物理学の様々な分野に共通する鉄則となっている<sup>3</sup>。

内部自由度を持つ超伝導状態として、有限の相対角運動量を持つ異方的超伝導<sup>4</sup>[12, 13, 14]、全スピン = 1 を持つスピン三重項超伝導 [15, 16, 17, 18, 19]、重心運動量を持つ Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 超伝導 [20, 21, 22, 23, 24, 25] などが知られている。また最近では空間反転対称性がない超伝導が話題となっており、それは上記のいずれにも属さない新しいクラスとなっている [26, 27, 28, 29, 30]。また、冷却原子気体においては重心角運動量を持つ Angular-FFLO 超流動相も提案されている [31, 32]。これらを総称してエキゾティック超伝導と呼ぶ。その中でもスピン三重項超伝導は特に多くの研究が行われており、エキゾティック超伝導の代表的な存在となっている。

ここで述べたエキゾティック超伝導は本シリーズ「超伝導・超流動研究の接点」のテーマの一つでもあり、例えば FFLO 超伝導については嶋原氏による解説 [33]、空間反転対称性がない超伝導については多田氏による解説 [34] が寄稿されている。またスピン三重項超伝導に対しては実験の立場から石田氏による解説 [35] が出版されており、佐藤氏の解説 [36] の中ではトポロジカル超伝導の典型例としてスピン三重項超伝導が紹介されている。また、浅野氏の解説 [37] でもスピン三重項超伝導体を示す興味深い近接効果が紹介されている。これらのエキゾティック超伝導研究が超流動ヘリウムや冷却原子気体の超流動と密接に関連することは、このシリーズの著者のみならず多くの研究者に理解されていることと思う。私の解説もこれらの分野を越えた興味を意識しつつ書いたつもりである。

### 3 スピン三重項超伝導・超流動の基礎

この章ではスピン三重項超伝導の基礎的な事柄について述べる。3.1 節では秩序変数である d ベクトルを導入しその基本的性質を説明する。3.2 節ではスピン三重項超伝導あるいは超流動の研究対象となる物質群を紹介し、それらを回転対称性、空間反転対称性、時間反転対称性によって分類する。これらの基本的な対称性によって微視的理論の内容が大幅に異なることを後に述べる。3.3

<sup>2</sup>BCS 理論の解説は数多くの教科書に見ることが出来るので [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] この解説では省略する。異方的超伝導の観点から見た BCS 理論の初歩的な解説 [11] をごく最近書いたので、ご興味をお持ちの方は参照して欲しい。

<sup>3</sup>素粒子物理学における小林-益川理論では CP 対称性の破れから 3 世代以上のクォークの存在を予言した。

<sup>4</sup>多くの場合は結晶による異方性のために内部自由度が消失する。しかし、 $D_{4h}$  や  $D_{6h}$  など比較的対称性が高い場合には相対角運動量由来の内部自由度が残る。

節ではスピン三重項超伝導体の重要な特徴である多重相図の具体例を示す。

スピン三重項超伝導の物理を理解する上でスピン軌道相互作用が重要な問題となる。4章でスピン軌道相互作用の問題に対する理論的発展について述べるが、この章ではその問題に深入りしないことにする。それ以前の事柄を基礎的事項としてまとめておくことがこの章の目的である。

### 3.1 スピン三重項超伝導・超流動の秩序変数： $d$ ベクトル

BCS 理論によると、超伝導の秩序変数は以下のようなものである。

$$\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k}) = - \sum_{\vec{k}'} V(\vec{k}, \vec{k}') \langle c_{\vec{k}', \sigma} c_{-\vec{k}', \sigma'} \rangle \quad (1)$$

ここで  $c_{\vec{k}',\sigma}$  は第 2 量子化表示における消滅演算子であり、 $V(\vec{k},\vec{k}')$  は粒子間の有効相互作用である。この秩序変数は通常の場合（例えば磁性や電荷秩序の秩序変数）と比べてやや特殊なものである。なぜなら、 $c \rightarrow ce^{i\theta}$ ,  $c^\dagger \rightarrow c^\dagger e^{-i\theta}$  というグローバルな  $U(1)$  ゲージ変換に対して  $\langle cc \rangle \rightarrow \langle cc \rangle e^{2i\theta}$  となり、 $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$  はゲージ不変でないからだ。これは BCS 理論では  $U(1)$  ゲージ対称性が自発的に破れることを意味する。このように純粋に量子力学的な対称性の破れが起こることが超伝導という不思議な現象の起源であり、それに気がついたことが BCS 理論を成功に導いたと考えられている。エキゾチック超伝導に特有の対称性の破れとは、この  $U(1)$  ゲージ対称性以外のものを指す。

さて、 $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$  は運動量  $\vec{k}$  に依存する他、スピンに対応する指標  $\sigma, \sigma'$  を持っている。スピン一重項超伝導とは  $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = -\Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$ ,  $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) = \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}) = 0$  を満たすものである。これを行列表示すると以下になる。

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) \\ \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k}) & \Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \psi(\vec{k}) \\ -\psi(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

このスピン依存性は量子力学で習う角運動量の合成に対応している。2つのスピン  $\frac{1}{2}$  を合成したものはスピン 0 とスピン 1 になり、それぞれ以下のような波動関数で表記されることを思い出して欲しい。

$$\begin{array}{l} \text{スピン } 0: \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \text{スピン } 1: \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \end{array} \quad (3)$$

スピン一重項超伝導はスピン 0 に対応し、スピン三重項超伝導はスピン 1 に対応する。後者ではスピン 1 の自由度に由来する 3 成分の秩序変数があり、それが d ベクトル  $\vec{d}(\vec{k}) = (d_x(\vec{k}), d_y(\vec{k}), d_z(\vec{k}))$  である。d ベクトルを用いてスピン三重項超伝導の秩序変数は以下のように行列表示される。

$$\hat{\Delta}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} -d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) & d_z(\vec{k}) \\ d_z(\vec{k}) & d_x(\vec{k}) + id_y(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (4)$$

敢えて繰り返すと、スピン三重項超伝導体にはスピンに由来する 3 成分の秩序変数があり、それは  $\mathbf{d}$  ベクトルによって記述される。実際には軌道成分と合わせて 6 成分あるいは 9 成分の秩序

変数がある場合もある。このような多成分秩序変数により様々なスピン三重項超伝導状態が可能となり、多彩な多重相図を生み出すのである。dベクトルを決定するということは、スピン三重項超伝導状態を決定することに他ならない。

一見すると、dベクトルを用いた表示(式(4))は煩雑であるように見えるかもしれない。このような表示を用いる理由は、スピン空間の回転に対してdベクトルがベクトルとして変換されるからである。特にGL理論などにおいて対称性に基づいた議論をする際にはdベクトルを用いると都合が良い。エリアシュベルグ方程式などを用いるミクロな超伝導理論では $\Delta_{\sigma\sigma'}(\vec{k})$ を用いた方がむしろ都合が良い場面もあるが、最終的に対称性の要請に従う結果が出てくるので、dベクトルを用いて結果を表すのが妥当である。

スピン空間の回転に対してdベクトルがベクトルとして振る舞うことは、フェルミオンの生成消滅演算子をユニタリー変換することによって直接確かめることができる。しかしその計算はやや煩雑なので、ここでは以下のような直感的な理解を与えることにする[16]。まず、スピン三重項超伝導の3つの秩序変数 $\Delta_{\uparrow\uparrow}(\vec{k})$ ,  $\Delta_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = \Delta_{\downarrow\uparrow}(\vec{k})$ ,  $\Delta_{\downarrow\downarrow}(\vec{k})$ をクーパー対のスピン状態に対応させたとき、それぞれ式(3)の $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ ,  $|\downarrow\downarrow\rangle$ に対応することに注意して欲しい。それぞれクーパー対のスピン量子数が $S_z = 1$ ,  $S_z = 0$ ,  $S_z = -1$ の状態なので、 $l = 1$ の球面調和関数に対応させると以下ようになる。

$$Y_{11}(\Omega) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{i\phi} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}(e_x + ie_y), \quad (5)$$

$$Y_{10}(\Omega) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}e_z, \quad (6)$$

$$Y_{1-1}(\Omega) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{-i\phi} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}(e_x - ie_y). \quad (7)$$

ここで、単位ベクトル $(e_x, e_y, e_z) = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$ を導入した。この対応から、以下のような基底を選ぶことが自然であることが分かる。

$$|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle), \quad (8)$$

$$|y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle), \quad (9)$$

$$|z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (10)$$

この基底を用いて秩序変数を書き直し、

$$\Delta_{\uparrow\uparrow}|\uparrow\uparrow\rangle + \Delta_{\uparrow\downarrow}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) + \Delta_{\downarrow\downarrow}|\downarrow\downarrow\rangle = d_x|x\rangle + d_y|y\rangle + d_z|z\rangle \quad (11)$$

の関係を満たすようにdベクトルを定義すると、 $\Delta_{\uparrow\uparrow} = -d_x + id_y$ ,  $\Delta_{\downarrow\downarrow} = d_x + id_y$ ,  $\Delta_{\uparrow\downarrow} = \Delta_{\downarrow\uparrow} = d_z$ となり、秩序変数は式(4)のように表される。式(11)から、dベクトルがスピン空間の回転に対して3次元ベクトルとして振る舞うことが示される。

なお、フェルミオンの反交換関係より $f_{\sigma,\sigma'}(\vec{k}) = \langle c_{\vec{k},\sigma} c_{-\vec{k},\sigma'} \rangle = -\langle c_{-\vec{k},\sigma'} c_{\vec{k},\sigma} \rangle = -f_{\sigma',\sigma}(-\vec{k})$ となるため、秩序変数も粒子の入れ替えに対して反対称でなければならない。スピン一重項超伝

導の場合は粒子の入れ替えに対してスピンの反対称なため、運動量の反転については対称となる。つまり、 $\psi(\vec{k}) = \psi(-\vec{k})$  である。このことから、スピン一重項超伝導は偶パリティ超伝導とも呼ばれる。一方、スピン三重項超伝導の場合はスピンの入れ替えに対して対称なため、運動量の反転に関して反対称になる。つまり  $\vec{d}(-\vec{k}) = -\vec{d}(\vec{k})$  であり、スピン三重項超伝導は奇パリティ超伝導である。空間反転対称性がある系では、この対応によりスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が明確に区別される。4 章で詳しく述べるように、スピン軌道相互作用がある場合にはスピン自由度の 3 重縮退は存在しないので、スピン三重項超伝導という言葉は厳密には正しくない。しかし、その場合も奇パリティ超伝導をスピン三重項超伝導と読み替えれば問題ないのである。スピン軌道相互作用がある場合にもパリティは良い量子数となるからである。一方、何らかの理由で空間反転対称性が破れた系ではスピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が混成し、両者に明確な区別がなくなる。この場合について詳しく触れる余裕はないので、文献 [26, 27, 28, 29, 30, 34] などを参照して欲しい。

## 3.2 スピン三重項超伝導・超流動の主な研究対象

### 3.2.1 基本的な対称性による分類

現在我々が知っているスピン三重項超伝導・超流動の研究対象はバラエティーに富んでいる。その研究の始まりは超流動ヘリウム 3 にあったと考えるのが妥当だろう<sup>5</sup>[15, 16, 17]。その後、 $\text{UBe}_{13}$  や  $\text{UPt}_3$  が注目を集めたことから強相関電子系スピン三重項超伝導体の研究が本格的にスタートした [18, 19]。現在では重い電子系超伝導体  $\text{UPt}_3$  [38, 39, 40, 41] と遷移金属酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [35, 42, 43] がスピン三重項超伝導体の代表例と考えられている。他にもスピン三重項超伝導体の候補として研究が進められた物質が数多くあるが、現在ではその多くがスピン一重項超伝導体であると考えられている<sup>6</sup>。

これらに加えて重い電子系の強磁性超伝導体がスピン三重項超伝導の重要なクラスとなっている。ウラン化合物  $\text{UGe}_2$ ,  $\text{URhGe}$ ,  $\text{UCoGe}$  などにおいて発見された強磁性と共存する超伝導相は、その状況からスピン三重項超伝導体であることが確実である [44, 45]。これらと比べると実験的証拠に欠けるが、空間反転対称性がない超伝導体である  $\text{CePt}_3\text{Si}$  もスピン三重項超伝導の候補と考えられている [26]。

この他に、冷却フェルミ原子気体において P 波スピン三重項超流動の実現が期待されている。現在までに超流動性の報告はないが、P 波のフェッシュバハ共鳴を用いた分子の形成には成功しており、冷却原子気体がこれまで示してきたコントロール性の良さから P 波超流動も現実的な期待として受け止められている。この話題については水島氏の解説を参照されたい [46]。

これらの研究対象をその基本的な対称性で分類すると以下ようになる。

<sup>5</sup>断定しないのは、私自身がその時代のことを詳しく知らないからである。

<sup>6</sup>残念な結果だったと思われるが、その研究を通して理論研究の発展があったことは間違いない。



- (1) 回転対称性、空間反転対称性、時間反転対称性が全てある系。
- (2) 回転対称性を持たないが、空間反転対称性と時間反転対称性を持つ系。
- (3) 回転対称性と空間反転対称性を持たないが、時間反転対称性がある系。
- (4) 時間反転対称性がない系。

(1) に分類されるのは超流動ヘリウム 3 のみである。固体電子系は結晶格子が存在するために回転対称性を持たない。(2) は最も典型的なスピン三重項超伝導体であり、単にスピン三重項超伝導という言葉を用いる時はこの場合を指す。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  や  $\text{UPt}_3$  がその代表例である。(3) 空間反転対称性がない超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  がこの場合に該当する。(4) 上記の強磁性超伝導体の他、冷却原子気体で期待される P 波超流動がこのケースに該当する。

d ベクトルに関する理論研究を進める際に最も難しいのは (2) の場合である。(3), (4) のような場合は対称性の破れによる影響から d ベクトルの構造を簡単に決定できる。また (1) の場合は対称性が良いことが問題を簡単にする。よって、この解説の主要な部分は (2) の場合を対象とする。ここでは  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対する研究成果を中心に最近の理論的發展を述べる。

### 3.2.2 スピン三重項超伝導のメカニズム

ある超伝導体がスピン一重項超伝導なのかあるいはスピン三重項超伝導なのかを決定するのは準粒子間の引力相互作用である [11]。超流動ヘリウム 3 の場合は、当初ファン・デル・ワールス力によって D 波超流動が安定になるという計算結果が報告されたが、実際には強磁性スピン揺らぎの寄与によりスピン三重項 P 波超流動が安定になっていると考えられている [15, 16, 17]。

重い電子系における超伝導の発見当初、そこでもスピン三重項超伝導が実現されているのではないかという期待があったらしい。強い短距離斥力を持つ系として液体ヘリウム 3 との類似性が指摘されたからである。しかし、その予想はあまり正しくなかったと言うべきだろう。なぜなら、重い電子系をはじめ遷移金属酸化物や有機導体を含めた強相関電子系では、スピン一重項 D 波超伝導になることの方が一般的だからである [11, 12, 13, 14]。そのメカニズムは反強磁性スピン揺らぎによるものである [47, 48]。ハバード模型や周期アンダーソン模型等の基本的なモデルを理論的に解析するとスピン三重項超伝導よりもスピン一重項超伝導の方がずっと起こりやすいことがわかる [11, 13, 14]。つまり、前節で挙げたスピン三重項超伝導と考えられる系は超伝導物質全体の中ではかなり稀な例である。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導はスピン揺らぎ等の揺らぎを必要としないメカニズム (Kohn-Luttinger 機構) が働いていると見られているが [49, 50]、(表には見えない) 強磁性相関が存在するとの提案もある [51]。UCoGe については異方的な強磁性スピン揺らぎに基づいた理論が展開されている [52]。 $\text{UPt}_3$  に関しては確定的なことは何も言えない段階である。Ce 系重い電子系超伝導のほとんどがスピン一重項超伝導であるのに対しスピン三重項超伝導の候補の多くが U 系の重い電子系であることを多くの研究者が気にかけているが、その理由は明らかでな

い<sup>7</sup>。冷却フェルミ原子気体に関してはフェッシュバッハ共鳴による引力相互作用を人工的に作り出すので、そのメカニズムは明らかである。

### 3.3 多重超伝導相図

スピン三重項超伝導・超流動には興味深い現象が数多くあるが、その典型例は温度磁場相図あるいは温度圧力相図における多彩な超伝導相の出現である。これは圧力や磁場などのパラメーターにより超伝導相が変化することを意味し、内部自由度の存在を明確に表す現象である<sup>8</sup>。多重相図を示すスピン三重項超伝導・超流動として、超流動ヘリウム 3,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{UPt}_3$  が知られている。その相図を図 1, 2 に表す<sup>9</sup>。

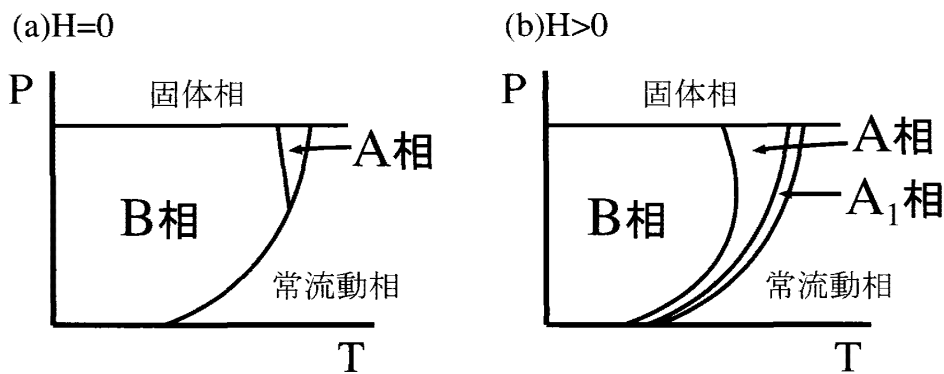


図 1: 超流動ヘリウム 3 の多重相図。(a) 磁場がない場合の圧力温度相図。(b) 磁場がある場合の圧力温度相図。A 相、A<sub>1</sub> 相、B 相の正体については 4.1 節で説明する。

液体ヘリウム 3 の超流動相としては、A 相、A<sub>1</sub> 相、B 相の 3 つが知られている [15, 16, 17]。これらの相を記述する秩序変数については 4.1 節で説明する。図 1 に示されるように、低温領域で最も安定なのは B 相である。A 相は高温高压領域で安定となり、A<sub>1</sub> 相は磁場中でのみ現れる。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においては、磁場を ab-面内にかけた場合に図 2 左図のような多重相図が現われる [42, 43]。超伝導相内の転移線（点線）は実験的には 2 次転移のように見えるが、3 本の 2 次転移線が一点で交わる相図は熱力学的に禁止されるので、実際には 2 次転移ではありえない。5 章ではスピン偏極効果とスピン軌道相互作用の競合によるクロスオーバーとして A 相から A' 相への転移を説明する。

$\text{UPt}_3$  においては磁場の方向によらず図 2 右図のような相図が得られる [38, 39, 40, 41]。その正体については 20 年を越えてなお謎となっている。現在までの理解と最近の発展について、5.5 節で簡単に議論する。

<sup>7</sup>Ce 系では f 電子の数が Ce 原子あたり 1 に近いのに対し、U 系では U 原子あたり 2 ないし 3 に近いことが重要であると推測されているが、それを示す理論はほとんどない。

<sup>8</sup>内部自由度がない超伝導体では、第 2 種超伝導の場合にマイスナー相からボルテックス相への転移があるだけである。この章で述べる多重超伝導相図はもちろんそれと区別されるものである。

<sup>9</sup>本来は実験的に得られた相図を載せたいところだが、著作権の問題を避けるためにここでは概念図のみを示した。

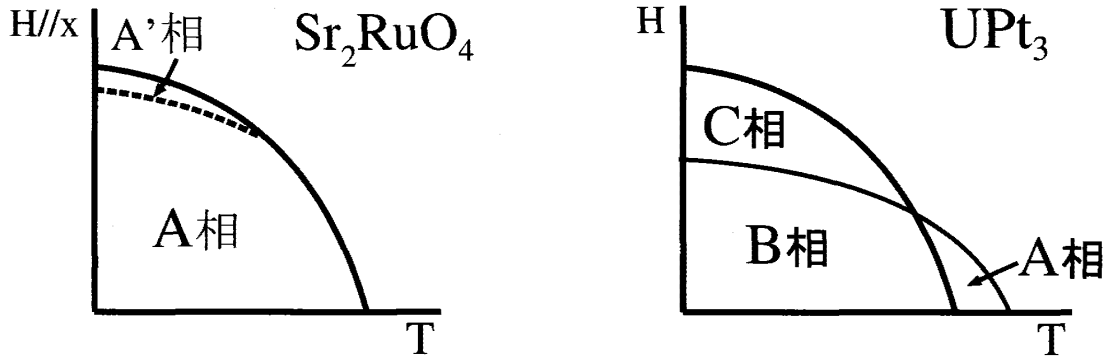


図 2: 左図:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の多重超伝導相図。縦軸は  $ab$ -方向の磁場、横軸は温度を表す。右図:  $\text{UPt}_3$  の多重超伝導相図。相図の形状は定性的に磁場の方向によらない。

#### 4 スピン三重項超伝導体の $d$ ベクトルを決めるものは何か？

早速、スピン三重項超伝導体において  $d$  ベクトルの構造を決定するメカニズムについて解説しよう。この章では主にゼロ磁場でのスピン三重項超伝導状態を考察し、磁場の効果については 5 章で述べる。4.1 節では超流動ヘリウム 3 に対する理解を概観し、そこから学ぶべき基礎知識を解説する。スピン三重項超伝導の理解につなげることが目的なので、超流動ヘリウムに特有の事柄については触れないことにする。4.2 節ではヘリウムと電子系の違いの中で特に重要な点を挙げ、スピン三重項超伝導体の研究においてスピン軌道相互作用が議論の焦点となることを述べる。4.3 節では  $d$  電子系スピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトルに対して得られた一般的なルールを説明する。4.4 節では  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  を具体例とした研究成果を紹介し、4.5 節ではコバルト酸化物との密接な関連について述べる。

##### 4.1 回転対称性がある場合：超流動ヘリウム 3 から学ぶこと

超流動ヘリウム 3 には回転対称性があるので、秩序変数の軌道成分を球面調和関数で書くことができる [11]。それは水素原子の波動関数と同様に S 波、P 波、D 波、F 波.... と分類されるが、ヘリウム 3 で実現されるのは P 波超流動であることが分かっている。そのため、軌道成分 ( $k_x, k_y, k_z$ ) とスピン成分 ( $d_x, d_y, d_z$ ) を合わせて  $3 \times 3 = 9$  成分の秩序変数がある。そのうちどれが図 1 に示した相図に対応するのか、という点についてはほぼ完成した理解が得られている<sup>10</sup>。B 相、A 相、 $A_1$  相の秩序変数はそれぞれ以下のようなものである。

$$\vec{d}(\vec{k}) = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z} \quad (\text{B phase}) \quad (12)$$

$$\vec{d}(\vec{k}) = (k_x \pm ik_y) \hat{z} \quad (\text{A phase}) \quad (13)$$

$$\vec{d}(\vec{k}) = (k_x \pm ik_y)(\hat{x} \pm i\hat{y}) \quad (\text{A}_1 \text{ phase}) \quad (14)$$

<sup>10</sup>図 1 はバルクのヘリウム 3 の相図である。最近では円筒容器中 [53] や多孔質媒質中 [54] のヘリウム 3 の研究などが行われている。

B 相と A 相は人名をとってそれぞれ BW (Balian-Werthamer) 状態、ABM (Anderson-Brinkman-Morel) 状態と呼ばれている。ヘリウムのスピン軌道相互作用は非常に小さいので、ここでは考えていない。そのとき、式 (12)-(14) の超流動相はそれぞれをスピン空間で回転したものと縮退している。スピン軌道相互作用については 4.1.3 節で考察する。

#### 4.1.1 弱結合理論：ギャップの等方性

弱結合理論では BW 状態が最も安定になることが知られている。それはギャップ  $|\vec{d}(\vec{k})| = d\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$  がフェルミ面上で完全に等方的だからであるからである。対照的に、ABM 状態では  $|\vec{d}(\vec{k})| = d\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  となり、 $k_z = 0$  方向にポイントノードを持つ異方的なギャップになる。 $A_1$  相は非ユニタリー状態であり、 $\uparrow$  スピン (あるいは  $\downarrow$  スピン) にしかギャップが開かないので、スピン空間で異方的なギャップ構造になっている。

スピン軌道相互作用がない場合の弱結合理論では、超流動相の安定性はフェルミ面上でのギャップの異方性のみで決まる。例えば GL 理論で BW 状態および ABM 状態の凝縮エネルギー  $\Delta F = F_s - F_n$  を求めると、以下ようになる。

$$\Delta F = -\frac{4\pi^2}{7\zeta(3)} N(0) T_c^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (\text{BW 状態}) \quad (15)$$

$$= -\frac{10\pi^2}{21\zeta(3)} N(0) T_c^2 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (\text{ABM 状態}) \quad (16)$$

この結果から、 $\frac{6}{5} = 1.2$  倍だけ BW 状態の方が凝縮エネルギーが大きいことが分かる。

この例からも分かるように、以下のような一般的な傾向がある。

弱結合理論の一般的な帰結

(特に低温では) 等方的なギャップを持つ相が安定になる。

この傾向は低温で特に顕著になる。超流動ヘリウム 3 の場合には、ギャップが完全に等方的な状態が BW 状態<sup>11</sup> しかない。そのため弱結合近似の範囲内での結果がユニークに決まるのである。これが超流動ヘリウム 3 が比較的簡単な例だった理由の一つである。この点で  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合はもう少し難しいことを 4.4 節で述べる。

#### 4.1.2 強結合効果：フィードバック効果

弱結合近似の範囲内では常に BW 状態が安定であることを上で述べたが、実際には高温高压領域では ABM 状態が安定になる。これは強結合効果、より具体的にはスピン揺らぎへのフィードバック効果によるとされている。

<sup>11</sup>あるいはそれをスピン空間で回転・鏡映したもの。

3.2.2 節でも述べたように、超流動ヘリウム 3 では強磁性スピン揺らぎを媒介とする引力相互作用が重要であると考えられている。その相互作用は以下のようにかける [16]。

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{2}g^2\chi_{zz}(\vec{k} - \vec{k}') \quad (\text{for } \vec{d} \parallel \hat{x}, \hat{y}) \quad (17)$$

$$V(\vec{k}, \vec{k}') = -\frac{1}{2}g^2[2\chi_{+-}(\vec{k} - \vec{k}') - \chi_{zz}(\vec{k} - \vec{k}')] \quad (\text{for } \vec{d} \parallel \hat{z}) \quad (18)$$

ここで  $\chi_{zz}(\vec{q})$  は z 軸方向の磁化率であり、 $\chi_{+-}(\vec{q})$  はそれと垂直方向の磁化率である。強磁性のスピン揺らぎが強いときの磁化率は  $\vec{q} \sim 0$  の波数で大きな値を持つ。5.1.1 節で述べるように、超流動状態では一様スピン磁化率  $\chi(0)$  の d ベクトルと平行な成分が小さくなる。(d ベクトルと垂直な成分は超流動の影響を受けない。) そのため、BW 状態では  $\chi_{zz}(0) = \chi_{+-}(0) < \chi_n(0)$  となり、ABM 状態では  $\chi_{zz}(0) < \chi_{+-}(0) = \chi_n(0)$  となる。この結果を式 (17), (18) にあてはめると、BW 状態では引力相互作用が減少するが、ABM 状態では引力相互作用が強くなることが分かる。これが超流動によるスピン揺らぎへのフィードバック効果であり、ABM 状態を安定化する。液体ヘリウム 3 は高圧側で相互作用が強くなるので、強磁性スピン揺らぎが発達し、フィードバック効果が強くなる。それが高温高圧領域 (A 相) で ABM 状態が安定になる理由である。電子系では逆に、圧力によって相互作用は弱くなることが一般的である<sup>12</sup>。それは原子間の距離が短くなることによってバンド幅が広がるからである。

#### 4.1.3 スピン軌道相互作用：双極子相互作用

ここまでスピン空間での回転の自由度を残したまま議論を進めてきたが、スピン成分を含めて秩序変数を決定するためにはスピン軌道相互作用を考える必要がある。液体ヘリウム 3 のスピン軌道相互作用としては磁気双極子相互作用が重要であると考えられている。それはスピン演算子  $\mathbf{S}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \vec{\sigma}_{ss'} \psi_s(\vec{r}) \psi_{s'}(\vec{r})$  を用いて以下のようにかける。

$$H_D = \frac{1}{2}(\mu_0)^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \left[ \frac{\mathbf{S}(\vec{r}) \cdot \mathbf{S}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} - 3 \frac{\{\mathbf{S}(\vec{r}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\} \{\mathbf{S}(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')\}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \right] \quad (19)$$

この相互作用の大きさはヘリウム原子間隔  $a$  を用いて  $(\mu_0)^2/a^3 \sim 10^{-7}\text{K}$  程度と見積もられる。液体ヘリウム 3 のフェルミエネルギーは 1K 程度だから、これは非常に小さな相互作用である。それが図 1 の相図を理解する上でまずはスピン軌道相互作用を無視しても問題なかった理由である。ただし、ABM 状態や BW 状態に残っていた縮退はスピン軌道相互作用によって解ける。ABM 状態では式 (13) のようなスピン状態が双極子相互作用によって安定となる。一方、BW 状態では式 (12) の状態からスピン空間あるいは運動量空間で  $104^\circ$  回転した状態が安定になる。これらのスピン自由度に関する縮退の破れは非常に小さいが、NMR の実験結果を解釈する上で大変重要な役割を果たし、ヘリウム 3 の超流動相の実験的解明に大きな貢献をしたことが知られている [15, 16, 17]。

<sup>12</sup>Yb 系の重い電子系のような例外もある。

## 4.2 超流動から超伝導へ

ここから先は固体電子系のスピン三重項超伝導について解説する。まずは超流動ヘリウム 3 との違いについてまとめておこう。エネルギースケールが 3 桁くらい違う系なので、非常に多くの点で違いがあるのは当然である。その中で、d ベクトルを議論する際に特に重要となるのは以下の 2 点である。

- (1) 秩序変数の軌道成分は点群により分類される。
- (2) スピン軌道相互作用として数 100K から数 1000K 程度の大きな LS 結合がある。

この 2 点によりスピン三重項超伝導の物理は超流動ヘリウム 3 の場合とは大きく異なる。以下ではまずこの 2 点について解説し、(1) に関して分かっていること、そして (2) が長年の問題となってきたことについて述べる。

### 4.2.1 点群による分類

超伝導体では結晶場の異方性により回転対称性が破れている。そのため秩序変数の軌道成分は点群の既約表現 [ $A_{1g}$  表現や  $E_u$  表現など] によって分類され、厳密には S 波や P 波といった概念はなくなる。しかし、結晶対称性が比較的高い場合には、点群による表現と回転群による表現の間に分かり易い対応がある。それを理解するためには、弱い結晶場による異方性を仮定して S 波、P 波、D 波などの成分がどの既約表現に入るのかを見れば良い。 $D_{4h}$  の結晶対称性に対してその分類を行った結果が表 1 である。この対応により、例えば  $A_{1g}$  表現は s 波超伝導、 $E_u$  表現は ( $p_x$ ,  $p_y$ ) 波超伝導などと呼ぶことができる。

ただし、実際の結晶場による異方性は非常に大きい。そのため、表 1 において球面調和関数の線形結合で書いた秩序変数の波数依存性 [例えば  $E_u$  表現の  $\Delta(\vec{k}) = k_x, k_y$ ] は正確でない。それは表 1 において ( $p_x, p_y$ ) 波の他に ( $f_{x(x^2-3y^2)}, f_{y(y^2-3x^2)}$ ) 波や ( $f_{x(5z^2-r^2)}, f_{y(5z^2-r^2)}$ ) 波なども同じ  $E_u$  表現に属することから分かる。もちろん H 波以上の高次成分にも  $E_u$  表現に属する成分がある。 $E_u$  表現に属する秩序変数はこれら全ての線形結合となり、もちろんブリルアンゾーンの周期性も満たさなければならない。言い換えると、連続的な対称性が離散的な対称性に落ちるため、対称性の要請から秩序変数の波数依存性 (秩序変数の軌道成分) を決めることができない。つまり、超伝導体の秩序変数を波数依存性まで含めて決めるためには何らかの微視的な計算が必ず必要になる<sup>13</sup>。

$Sr_2RuO_4$  の点群は  $D_{4h}$  であり、まさに表 1 があてはまる。超伝導の軌道成分は  $E_u$  表現と考えられており、( $p_x, p_y$ ) の 2 成分がある [42, 43]。スピンの 3 成分と合わせて  $2 \times 3 = 6$  成分の秩序変数があることになる。この軌道成分に対しては微視的理論による幾つかの結果が得られている。ハバードモデルを摂動論で解析した結果 [49] は、 $\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x(1 - a \cos k_y)$  と近似され、 $a$  の値は 1 のオーダーである。一方、酸素サイトの p 電子間相互作用を取り入れた d-p モデルの結果は

<sup>13</sup>この点に関して詳しい解説を最近 [11] に書いた。

超伝導対称性	角運動量	秩序変数 $[\Delta(\vec{k})]$	名称	点群の既約表現
S 波	$l = 0$	$Y_{00}(\hat{k}) \propto 1$	s 波	$A_{1g}$
P 波	$l = 1$	$Y_{11}(\hat{k}) - Y_{1-1}(\hat{k}) \propto k_x$	$p_x$ 波	$E_u$
		$Y_{11}(\hat{k}) + Y_{1-1}(\hat{k}) \propto k_y$	$p_y$ 波	
		$Y_{10}(\hat{k}) \propto k_z$	$p_z$ 波	$A_{2u}$
D 波	$l = 2$	$Y_{22}(\hat{k}) + Y_{2-2}(\hat{k}) \propto k_x^2 - k_y^2$	$d_{x^2-y^2}$ 波	$B_{1g}$
		$Y_{22}(\hat{k}) - Y_{2-2}(\hat{k}) \propto k_x k_y$	$d_{xy}$ 波	$B_{2g}$
		$Y_{21}(\hat{k}) - Y_{2-1}(\hat{k}) \propto k_x k_z$	$d_{xz}$ 波	$E_g$
		$Y_{21}(\hat{k}) + Y_{2-1}(\hat{k}) \propto k_y k_z$	$d_{yz}$ 波	
		$Y_{20}(\hat{k}) \propto 3k_z^2 -  \vec{k} ^2$	$d_{3z^2-r^2}$ 波	$A_{1g}$
		$Y_{33}(\hat{k}) - Y_{3-3}(\hat{k}) \propto k_x(k_x^2 - 3k_y^2)$	$f_{x(x^2-3y^2)}$ 波	$E_u$
F 波	$l=3$	$Y_{33}(\hat{k}) + Y_{3-3}(\hat{k}) \propto k_y(k_y^2 - 3k_x^2)$	$f_{y(y^2-3x^2)}$ 波	
		$Y_{31}(\hat{k}) - Y_{3-1}(\hat{k}) \propto k_x(5k_z^2 -  \vec{k} ^2)$	$f_{x(5z^2-r^2)}$ 波	$E_u$
		$Y_{31}(\hat{k}) + Y_{3-1}(\hat{k}) \propto k_y(5k_z^2 -  \vec{k} ^2)$	$f_{y(5z^2-r^2)}$ 波	
		$Y_{32}(\hat{k}) + Y_{3-2}(\hat{k}) \propto k_z(k_x^2 - k_y^2)$	$f_{z(x^2-y^2)}$ 波	$B_{2u}$
		$Y_{32}(\hat{k}) - Y_{3-2}(\hat{k}) \propto k_x k_y k_z$	$f_{xyz}$ 波	$B_{1u}$
		$Y_{30}(\hat{k}) \propto k_z(5k_z^2 - 3 \vec{k} ^2)$	$f_{z(5z^2-3r^2)}$ 波	$A_{2u}$

表 1:  $D_{4h}$  の点群における超伝導対称性の分類。結晶場による弱い異方性がある場合を仮定している。このとき秩序変数は等方的な系において縮退していた秩序変数の線形結合で書けるので、角運動量量子数  $l$  による分類が意味を持つ。ここでは、S 波、P 波、D 波、F 波の場合を示している。異方性が強い場合には点群の既約表現に基づいて超伝導対称性を分類するのが妥当であり、この表の一番右の列はそれぞれが対応する既約表現を示している。([11] より引用)

$\Delta(\vec{k}) \propto \sin k_x$  に近い [51]。このような軌道成分の波数依存性が磁場中の超伝導状態にも影響を与えることを 5.3 節で述べる。

UPt<sub>3</sub> の点群は長い間 D<sub>6h</sub> と考えられていた。そのため理論研究も基本的には D<sub>6h</sub> 対称性に基づいて行われている [38, 39, 40, 41, 55]。軌道成分としては E<sub>2u</sub> 表現 [(f<sub>xyz</sub>, f<sub>z(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)</sub>)] 波が有力と考えられてきたが、町田らによって最近行われた熱伝導の角度依存性の測定は E<sub>1u</sub> 表現 [(f<sub>x(5z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)</sub>, f<sub>y(5z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup>)</sub>)] 波あるいは (p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>) 波] を結論している [56]。UPt<sub>3</sub> の超伝導に関しては微視的な電子状態に基づいた理論計算自体があまり見当たらないため、秩序変数の波数依存性について計算された例はほとんどない。しかし、町田らにより C 相での 4 回対称性の破れが発見されており [56]、軌道成分が 2 成分あることはほぼ確実だと思われる。一方、UPt<sub>3</sub> の実際の結晶構造は D<sub>3d</sub> であることが近年の研究で分かっている [57]。この対称性の破れが小さければ、D<sub>6h</sub> に対する議論を元に、D<sub>3d</sub> へ対称性が落ちる効果を考えれば良い。例えば、D<sub>3d</sub> 対称性では D<sub>6h</sub> の E<sub>1u</sub> 表現と E<sub>2u</sub> 表現は同一の既約 E<sub>u</sub> 表現に落ちるが、両者の混成が小さければ依然として区別がつく。しかし、対称性の破れが大きければ両者は全く区別がつかなくなるので、議論の内容が大きく変わることになる。D<sub>3d</sub> 対称性でも E<sub>u</sub> 表現は 2 重縮退しているので、スピン自由度を含めると  $2 \times 3 = 6$  成分の秩序変数があることには変わりない。スピン軌道相互作用が大きい場合はこの 6 成分のうち高々 2 成分を考慮すれば良いことになるが、その是非について議論があることを次節で述べる。

#### 4.2.2 スピン軌道相互作用：90 年代から続く議論の焦点

固体電子系には大きなスピン軌道相互作用がある。なぜなら、原子あるいはイオンの付近にある大きなポテンシャル勾配のため相対論効果が大きく現れるからだ<sup>14</sup>。そのような原子付近のポテンシャルから生じるスピン軌道相互作用は LS 結合と呼ばれ、超伝導のみならず磁性・多極子・スピントロニクス・トポロジカル絶縁体など固体物理の様々な分野で重要な役割を果たす。

LS 結合は一般的に以下のようなハミルトニアンで記述される<sup>15</sup>。

$$H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (20)$$

ここで  $\mathbf{L}$ ,  $\mathbf{S}$  はそれぞれ電子の軌道演算子とスピン演算子である。原子付近のポテンシャル  $V(r)$  を球対称と近似すれば、LS 結合の結合定数  $\lambda$  は以下のように得られる。

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \int \psi^*(\vec{r}) \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (21)$$

ここで  $\psi(\vec{r})$  は電子の波動関数である。

原子のポテンシャルが大雑把には原子番号  $Z$  に比例する [ $V(r) \propto Z$ ] ことから、教科書等にはしばしば「スピン軌道相互作用は原子番号に比例するから、軽い原子では小さく、重い原子では大きい。」という記述がある。しかし、実際にはこれはあまり正しい説明ではない。なぜなら、式 (21)

<sup>14</sup> スピン軌道相互作用は全て相対論効果による。非相対論極限ではスピン軌道相互作用は存在しない。

<sup>15</sup> これは相対論的なディラック方程式からシュレディンガー方程式への補正として導出されるが、実はディラック方程式の登場 (1928 年) 以前に導出されていたらしい (1926 年) [58]。この点を播磨尚朝氏から御教示いただいた。



を見れば分かるように、LS 結合の結合定数は波動関数  $\psi(\vec{r})$  に依存し、実際に計算してみるとその影響の方が大きいからだ。図 3 は播磨氏による LS 結合の  $Z$  依存性の計算結果を示している。この図を見れば、 $Z$  に対する依存性よりも周期表の横方向の依存性（つまり波動関数の変化）の方が大きいことが分かるだろう。もちろん、結晶中の LS 結合は原子の価数にも大きく依存する。このような問題点と図 3 を含めた正しい理解について（主に播磨氏が）詳しい解説を書いたので興味ある方は参照して欲しい [59]。

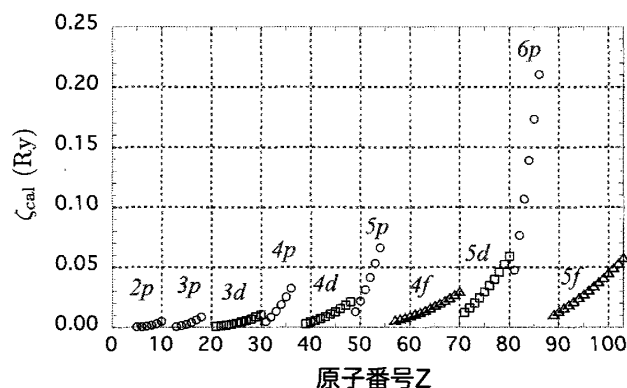


図 3: LS 結合の大きさの原子番号  $Z$  依存性。p 電子については中性原子、d 電子は 2 価の陽イオン、f 電子は 3 価の陽イオンに対する結果を示している。（[59] より引用。播磨尚朝氏の計算による。）

なにはともあれ、我々が問題とする d 電子系や f 電子系において LS 結合は数 100K から数 1000K 程度の大きさがあり、他のどのようなスピン軌道相互作用よりも大きい。そのため、スピン軌道相互作用としてはまず LS 結合の効果を考えるのが妥当である<sup>16</sup>。そして、LS 結合の大きさは超伝導のエネルギースケールよりはるかに大きいので、固体電子系におけるスピン三重項超伝導はスピン軌道相互作用の影響を強く受けると考えられていた。しかし、クーパー対が感じるスピン軌道相互作用は電子のスピン軌道相互作用とは一般に異なるものである。では、クーパー対が感じるスピン軌道相互作用は LS 結合とどのように関係しているのだろうか。それが、UPT<sub>3</sub> の研究を通じて長年の議論の焦点となってきた問題である。

クーパー対が感じるスピン軌道相互作用が十分に大きい場合には、スピン三重項超伝導の対称性はスピン成分も含めて点群に基づいて分類される。その結果は Sigrist-Ueda のレビュー [18] にほぼ全ての場合が尽くされており、この分野の現場では辞書のような形で用いられている<sup>17</sup>。このとき点群の既約表現のうちのどれか一つを考慮して理論を進めることが許されるので、現象論的な理論はかなり単純になる。同時に結果に対する制約が大きくなるので、強い予言能力を持つ。

一方、スピン軌道相互作用が小さい場合には複数の既約表現を考慮する必要があり、混合表現

<sup>16</sup>Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> に対しても超流動ヘリウム 3 と同様の磁気双極子相互作用 [60] やクーパー対の軌道角運動量に起因する相互作用 [61] を考慮した理論がある。これらのスピン軌道相互作用は非常に小さいが、何らかの理由で LS 結合の効果が非常に小さい場合には無視できない可能性がある。それもまた LS 結合の効果を理解して初めて分かることである。

<sup>17</sup>ただし、このレビューでは空間反転対称性の存在が暗に仮定されている。空間反転対称性がない場合には結果が大きく変わること [26] は Anderson によっても指摘されている [62]、このレビューの中でもコメントされている。

と呼ばれる理論になる。混合表現の現象論は複雑な上、フリーなパラメーターが多いため予言能力に欠けるという欠点がある<sup>18</sup>。これらをまとめると以下ようになる。

$$\text{スピン軌道相互作用が大きい} \implies \text{既約表現} \implies \text{予言能力が強い} \quad (22)$$

$$\text{スピン軌道相互作用が小さい} \implies \text{混合表現} \implies \text{予言能力が弱い} \quad (23)$$

f 電子系の LS 結合は大きいため<sup>19</sup>、既約表現の理論で十分だと考えるのはそれほど不自然ではないかもしれない。実際に、ほとんど全ての現象論は既約表現に基づいて行われている [18, 62, 38, 39]<sup>20</sup>。

しかし、 $\text{UPt}_3$  に対する藤らの NMR の実験結果 [41, 63, 64, 65] は、スピン軌道相互作用が小さいと思わなければ理解できないものだった。そのため、果たしてクーパー対に働くスピン軌道相互作用は大きいのかどうか、という問題が大きな議論を巻き起こした [40]。それに対して三宅は f 電子の「擬スピン」が非保存になる程度を見積もってこのスピン軌道相互作用が小さくなりうることを議論した [66]。この議論自体は定性的に正しいものだったが、超伝導の計算は行われなかった。

クーパー対に働くスピン軌道相互作用が果たして大きいのか小さいのか、その問題を議論するためには LS 結合を含めた微視的な電子状態から出発する理論が必要になる。そして  $\text{UPt}_3$  に対する実験結果が示すようにスピン軌道相互作用が小さいのだとしたら、スピン三重項超伝導状態の研究に際して微視的理論の発展が不可欠になる。なぜなら、既に述べたように混合表現に対する GL 理論等の現象論はフリーなパラメーターが非常に多く、明確な結論を導き出すことが難しいからである。このような事情により 90 年代からスピン軌道相互作用がある系の微視的な超伝導理論が望まれていたようだが、長い間それは非常に難しいと考えられてきた。今になって考えると、その理由は以下のようなものである。

(1) 軌道自由度がある系の超伝導理論がほとんどなかった。

(2) 研究対象となるウラン化合物の電子状態がはっきりとしていなかった。

軌道自由度をもつ強相関電子系の超伝導が本格的に研究されるようになったのは 21 世紀に入ってからである。 $\text{UPt}_3$  が問題となっていた 90 年代には電子の軌道自由度そのものが理論に入っていなかったのも、スピン軌道相互作用が取り扱えるはずもなかった。さらに (2) の困難は未だに解決の見通しがつきそうでつかない状況にある。

このような状況の中、2000 年ごろ  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  がスピン三重項超伝導体であることがはっきりとしてきた [42, 43]。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は d 電子系なので、 $\text{UPt}_3$  と比べるとはるかに電子構造が単純である。そこで、その頃始まった多軌道ハバードモデルの解析 [67, 68] にも刺激され<sup>21</sup>、我々は  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

<sup>18</sup> 極端な場合、どんな実験結果が出てもそれに合わせてパラメーターを選べる、ということになる。そのような理論が良い理論ではないことは言うまでもない。

<sup>19</sup> f 電子系の LS 結合が大きい、という文脈にはやや誤解もあるようだ。f 電子系の LS 結合はその結晶場やフェルミエネルギーよりも大きい、というのは正しい理解である。しかし、Ce や U の LS 結合が他の原子と比べて特別に大きいわけではない。

<sup>20</sup> 既に述べたように、混合表現を採用すると理論そのものの力が弱くなる。それも混合表現が嫌われる理由の一つだろう。

<sup>21</sup> 現在では鉄系高温超伝導体に対する多軌道系超伝導理論が華やかな進歩が続けている。その元になったのがこの時代の研究だと思う。

を対象としてクーパー対に働くスピン軌道相互作用を実際に計算してみるという試みを行った [69]<sup>22</sup>。スピン軌道相互作用を含む3軌道ハバードモデルをエリアシュベルグ方程式によって解析した結果は、意外なほどに明確な答えを導いた。そこから始まった理論的發展をこれ以降の節において述べる。

### 4.3 d 電子系スピン三重項超伝導体の d ベクトル：ほぼ厳密な結果

ここから先はスピン軌道相互作用を含む微視的理論によって d ベクトルの構造を解析した結果について述べる。具体的な計算結果の紹介に入る前に、この節では d 電子系スピン三重項超伝導に対して得られた一般的な結果をまとめておこう。前節の最後に「意外なほど明確な答えを導いた」と書いた。それは、以下に述べるように「ほぼ厳密」かつ一般的な規則が得られることが分かったからである。

この話を始める前に、d 電子系超伝導体に現れる3つのエネルギースケールの階層構造について理解しておく必要がある。超伝導転移温度 ( $T_c \sim 1\text{K}$ )、LS 結合 ( $\lambda = 10^2 \sim 10^3\text{K}$ )、フェルミエネルギー ( $\epsilon_F \sim 10^5\text{K}$ ) は以下のような階層構造を持つ。

— d 電子系超伝導体のエネルギー階層構造 —

**超伝導転移温度  $\ll$  LS 結合  $\ll$  フェルミエネルギー**

つまり、LS 結合は超伝導転移温度よりはるかに大きい、フェルミエネルギーよりはるかに小さい。では、LS 結合の効果はどちらのエネルギースケールとの比較によって決まるだろうか。それを知るためには、超伝導の計算をする際に LS 結合について摂動展開をしてみると良い。その結果出てくる摂動項は全て  $\lambda/\epsilon_F$ ,  $(\lambda/\epsilon_F)^2$ ,  $(\lambda/\epsilon_F)^3 \dots$  といった項であり、 $\lambda/T_c$  でスケールされる項は出てこないことが分かる。つまり、LS 結合の超伝導に対する効果はフェルミエネルギーでスケールされ、超伝導のエネルギースケールとは関係がない。このことは直ちに以下の2つのことを意味する。

— d 電子系スピン三重項超伝導体に対する一般的な結果 —

- (1) クーパー対に働くスピン軌道相互作用は小さい。
- (2) LS 結合に関する摂動展開が定量的にも良い。

$\lambda/T_c$  の展開項が出てこないことが、LS 結合が超伝導のエネルギースケールより2桁以上大きくてもその影響が小さいことを保証する。その結果 (2) のように摂動展開ができることは自明である。

<sup>22</sup>これがスピン軌道相互作用を含む強相関電子系のモデルに対する初めての微視的な超伝導理論である。

クーパー対のスピン空間での異方性  $\eta = \frac{T_c - T_c^*}{T_c}$  はしばしば磁化率の異方性と比較される<sup>23</sup>。ここで、 $T_c^*$  は 2 番目に安定なスピン三重項超伝導状態の転移温度である。「磁化率の異方性が大きいからクーパー対の異方性も大きい」という議論をしばしば見かけるが、次節以降の計算結果を見ると  $\eta$  が磁化率の異方性よりもはるかに小さいことも珍しくない。

【補足】 実は、これらの結果に対しては空間反転対称性の存在が本質的である。6 章で詳しく述べるように、空間反転対称性がない系では  $\lambda/T_c$  の摂動項が現れるため、非常に大きな異方性  $\eta \sim 1$  が現れる [26]。一方、磁化率の異方性は空間反転対称性の破れによる影響をそれほど受けない。そのため、通常の場合とは逆に磁化率の異方性よりも  $\eta$  の方がはるかに大きくなる。このことから分かるように、磁化率の異方性から  $\eta$  を推測するのはあまり妥当ではない。

さらに具体的な計算を進めていくと、以下のような一般的なルールが得られる [69, 70]。

— d 電子系スピン三重項超伝導の d ベクトル —

- (1) 局所軌道の対称性による選択則が d ベクトルの構造を決定する。
- (2) d ベクトルの構造は（多くの場合）電子間相互作用によらない。
- (3) d ベクトルの構造は超伝導のメカニズムによらない。

後に  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の具体例をみるように、d ベクトルの構造は電子間相互作用によらない一般的な規則に従う。それは、クーロン相互作用について摂動展開すると摂動の各次数が d ベクトルの構造に関して同じ性質を持つことからわかる。その規則を決めるのは超伝導の対称性と結晶の対称性に加えて電子の局所軌道の対称性である。言い換えると、局所軌道の対称性からある種の選択則が現れて、それが d ベクトルの構造に対して厳密なルールを与えるのである。そのルールをまとめたのが表 2 である [69, 70]。この表については次節以降で具体例を通じて説明する。

正直にいうと、計算を始めた当初はこのように明解な結果が得られるとは考えていなかった。微視的理論を用いて超伝導の研究をする際の一義的な目標は、超伝導のメカニズムと軌道対称性 [S 波、P 波、D 波など] を決定することである [14]。その方面の研究もかなり進んでいるが、「うまくやらないと」正しい結果を得るのは難しい。そのため、私が d ベクトルの計算を始めた際「超伝導のメカニズムもなかなか決まらないのに、d ベクトルが決まるとは思えない。」という意見も多かった。私自身も「もしかしたらそうかもしれない」と思って始めた研究だったが、やってみると超伝導のメカニズムよりも d ベクトルの物理の方がずっと簡単な問題であることがわかった。スピン三重項超伝導の引力の起源がわからなくても、d ベクトルの構造は決定しうるのである。

なお、かつてはスピン揺らぎの異方性から d ベクトルの構造を説明しようという試みもあった [71, 72, 73]。そこでは 4.1.2 節のフィードバック効果で説明した式 (17), (18) が用いられる。しか

<sup>23</sup> スピン軌道相互作用の役割として最もよく知られているのが磁気異方性であり、測定も難しくないのである。

結晶対称性	正方晶 ( $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ )		六方晶 ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ )		
局所軌道	$d_{xy}$	$d_{xz}, d_{yz}$	$E_g$		$A_{1g}$
超伝導対称性	P-wave		P-wave	F-wave	P- or F-wave
d ベクトル	$(\vec{d} \parallel c)$	$\vec{d} \parallel ab$	$\vec{d} \parallel ab$	both	both
異方性 ( $\eta$ )	$O(\lambda^2/E_F^2)$	$O(\lambda/E_F)$	$O(\lambda/E_F)$	$O(\lambda^2/E_F^2)$	$O(\lambda^2/E_F^2)$

表 2: d 電子系スピン三重項超伝導体における d ベクトル [69, 70]。結晶対称性、電子の局所軌道、超伝導対称性の 3 つが決まれば d ベクトルの方向とその異方性 ( $\eta = \frac{T_c - T_c^*}{T_c}$ ) のオーダーが決定される。LS 結合  $\lambda$  の 1 次項が残る場合は、この結果は電子間相互作用やバンド構造の詳細によらない。一方、 $\lambda$  の 2 次項が最低次になる場合の d ベクトルの向きは系の詳細による。正方晶かつ  $d_{xy}$  軌道電子が超伝導になる場合 ( $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ) に対しては相互作用に対する摂動論の結果を示した [69]。

し、4.1.2 節のように超伝導・超流動の異方性から磁気異方性が生じる場合には式 (17), (18) が成立するが、LS 結合から磁気異方性が出てくる場合について計算してみると式 (17), (18) は正しくないことが分かる。その理由は、スピン軌道相互作用がある系のクーパー対は真のスピンではなくクラマース 2 重項に対応する擬スピンによって構成されるからである。そのため、スピン揺らぎの異方性に基づくアプローチは正しくないのである<sup>24</sup>。

#### 4.4 ルテニウム酸化物： $D_{4h}$ の例

それでは、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の研究を例としてどのようにして上のような一般的な結果が得られるのかを見てみよう。微視的理論に話を進める前に、点群による超伝導対称性の分類について述べておく。表 1 に  $D_{4h}$  における軌道成分の分類を示したが、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は  $E_u$  表現、つまり  $(p_x, p_y)$  波超伝導であると考えられている。というよりも、2 次元性が強い  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では面間のクーパー対が否定されるので、表 1 の中で 2 次元面内のスピン三重項クーパー対を探すと  $E_u$  表現しかないのである。スピン軌道相互作用がある場合を考えてスピンと軌道が結合したクーパー対状態を点群によって分類すると、表 3 のように 4 つの一重項と 1 つの二重項に分類されることが分かる [18]。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対する数多くの実験結果は二重縮退が残るカイラル超伝導状態  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  が有力であることを示している [43]。この状態の特徴は時間反転対称性が破れていることであり、それは  $\mu\text{SR}$  [76] や Kerr 効果 [77] の実験で観測されている。これらの実験結果はカイラル超伝導の証拠にもなっている。

表 3 にあるスピン三重項超伝導状態の安定性を理論的に考えてみよう。まずは超流動ヘリウム 3 で得た知見をもとにこれらの相の安定性を議論する。ヘリウム 3 ではギャップの等方性により BW 相が安定になることを紹介したが、表 3 のスピン三重項状態はギャップの異方性に関して全て同じである。 $p_x$  波、 $p_y$  波の軌道成分をそれぞれ  $\Delta_x(\vec{k})$ ,  $\Delta_y(\vec{k})$  と書くと<sup>25</sup>、一粒子励起のギャップはど

<sup>24</sup> 磁性超伝導体で磁気秩序から異方性が現れる場合には、スピン磁化率の定義をうまくとれば定性的に正しい結果になるようである [74, 75]。

<sup>25</sup> 4.2.1 節で述べたように、 $\Delta_{x,y}(\vec{k})$  の波数依存性を対称性から決めることはできない。 $\Delta_{x,y}(\vec{k}) = k_{x,y}$  あるいは

d ベクトル	縮重度	時間反転対称性
$\vec{d} = p_x \hat{x} + p_y \hat{y}$	1	保存
$\vec{d} = p_x \hat{x} - p_y \hat{y}$	1	保存
$\vec{d} = p_x \hat{y} - p_y \hat{x}$	1	保存
$\vec{d} = p_x \hat{y} + p_y \hat{x}$	1	保存
$\vec{d} = (p_x \pm i p_y) \hat{z}$	2	非保存

表 3:  $D_{4h}$  対称性における P 波超伝導状態の分類。d ベクトルとその縮重度、時間反転対称性の有無を示す。

の場合でも  $\Delta(\vec{k}) = \sqrt{|\Delta_x(\vec{k})|^2 + |\Delta_y(\vec{k})|^2}$  となる<sup>26</sup>。そのため、超伝導ギャップの等方性によって d ベクトルの安定性を議論することはできない。このことが超流動ヘリウム 3 の場合と比べて問題を難しくしている理由の一つである。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の場合は、スピン軌道相互作用がないとき表 3 に示した 5 種類の状態が転移温度以下で完全に縮退する。そのため、あらゆる温度において d ベクトルはスピン軌道相互作用によって決定されることになる<sup>27</sup>。このような事情のため、(後に示すように) クーパー対に働くスピン軌道相互作用が小さくてもそれを無視することはできないのである。5.3 節で紹介する磁場中多重相図の計算結果においても、非常に小さなスピン軌道相互作用が重要な役割を果たす。

—  $D_{4h}$  対称性をもつ系の d ベクトル —

**スピン軌道相互作用が小さくてもそれは重要な役割を果たす。**

それでは、微視的理論によるスピン軌道相互作用の見積りと d ベクトルの決定に話を進めよう。ここでは Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電子構造を記述する 3 軌道ハバード模型から出発する。

$$H = H_b + H_{\text{hyb}} + H_{\text{LS}} + H_1, \quad (24)$$

$$H_b = \sum_{a=1}^3 \sum_{\vec{k}, s} \varepsilon_a(\vec{k}) c_{\vec{k}, a, s}^\dagger c_{\vec{k}, a, s}, \quad (25)$$

$\Delta_{x,y}(\vec{k}) = \sin k_{x,y}$  のような単純な関数がよく仮定されるが、厳密には正しくない。この解説で超伝導秩序変数の軌道成分を  $(p_x, p_y)$  とあえて曖昧に表現しているのはそのためである。

<sup>26</sup>対称性の要請から生じるノードはないため、通常はフルギャップになる。しかし、実験結果はラインノードの存在を示している [42, 43, 35]。この矛盾はアクシデンタルラインノードの存在によって理解することができる [78, 79]。

<sup>27</sup>厳密には、スピン軌道相互作用が大きい場合にはギャップの異方性も d ベクトルの向きに依存する。しかし、それが d ベクトルの安定性に影響を与えることはあまり考えられない。

$$H_{\text{hyb}} = \sum_{\vec{k}, s} V_{xy}(\vec{k}) \left[ c_{\vec{k}, 1, s}^\dagger c_{\vec{k}, 2, s} + \text{h.c.} \right] \quad (26)$$

$$H_{\text{LS}} = \lambda \sum_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad (27)$$

$$H_{\text{I}} = U \sum_i \sum_a n_{i, a, \uparrow} n_{i, a, \downarrow} + U' \sum_i \sum_{a > b} n_{i, a} n_{i, b} + J_{\text{H}} \sum_i \sum_{a > b} (2\mathbf{S}_{i, a} \cdot \mathbf{S}_{i, b} + \frac{1}{2} n_{i, a} n_{i, b}) \\ + J \sum_{a \neq b} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}} c_{\vec{q}-\vec{k}', a, \downarrow}^\dagger c_{\vec{k}', a, \uparrow}^\dagger c_{\vec{k}, b, \uparrow} c_{\vec{q}-\vec{k}, b, \downarrow}, \quad (28)$$

ここで、第一項  $H_{\text{b}}$  は各軌道の運動エネルギー項であり、 $a = 1, 2, 3$  はそれぞれ Ru 原子の 4d 軌道のうち  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$  軌道に対応する。バンド分散を表す  $\varepsilon_a(\vec{k})$  の表式については [69] を参照されたい。

第二項  $H_{\text{hyb}}$  は  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道の混成項を表す。このような軌道混成はある方が通常であるが、対称性により ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) 軌道と  $d_{xy}$  軌道の間の軌道混成は消失する<sup>28</sup>。この事実が以下の結果に対して本質的な役割を果たす。また、軌道混成項  $V_{xy}(\vec{k})$  は対称性の要請から必ず  $V_{xy}(0) = 0$  となる。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合は次近接サイト間のホッピングが主要項であり、以下のように書ける。

$$V_{xy}(\vec{k}) = 4t_{\text{h}} \sin k_x \sin k_y. \quad (29)$$

ここまでの 2 項からスピン軌道相互作用がない場合のバンド構造が決まる。そのフェルミ面を図 4 に示す。 $\alpha$  バンドと  $\beta$  バンドは  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道からなり、 $\gamma$  バンドは  $d_{xy}$  軌道から構成されていることがわかっている [42, 43]。

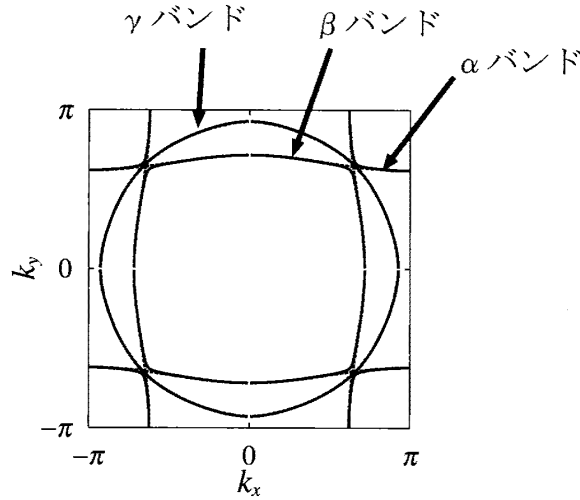


図 4:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のフェルミ面。矢印はそれぞれ  $\alpha$  バンド、 $\beta$  バンド、 $\gamma$  バンドのフェルミ面を示す。ここでは軌道混成項とスピン軌道相互作用がないときのフェルミ面と、それらにより  $\vec{k} = (\pm \frac{2\pi}{3}, \pm \frac{2\pi}{3})$  付近のバンドがわずかに再構成されたフェルミ面を示している。([69] より引用)

<sup>28</sup>3次元性を取り入れれば軌道混成項が出てくるが、それは以降の結果に影響を与えない。

さて、d ベクトルを決定する主役であるスピン軌道相互作用  $H_{LS}$  は以下のように行列表示される。

$$\hat{H}_{LS} = \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -i & 0 & 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & i & i & 0 & 0 \\ 1 & -i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

ここでは  $(c_{\vec{k},1,\uparrow}^\dagger, c_{\vec{k},2,\uparrow}^\dagger, c_{\vec{k},3,\uparrow}^\dagger, c_{\vec{k},1,\downarrow}^\dagger, c_{\vec{k},2,\downarrow}^\dagger, c_{\vec{k},3,\downarrow}^\dagger)$  を基底に選んでいる。ポイントは、LS 結合の縦成分  $\lambda L_z S_z$  が  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道の非対角要素として現れ、横成分  $\frac{1}{2}\lambda(L_+ S_- + L_- S_+)$  はそれらと  $d_{xy}$  軌道の非対角要素として現れることである。

最後の項  $H_I$  は多軌道系のクーロン相互作用を表す。軌道内斥力  $U$ 、軌道間斥力  $U'$ 、フント結合  $J_H$ 、ペアホッピング  $J$  の間には、 $U = U' + 2J_H$  かつ  $J_H = J$  の条件を課することが多い。これは回転対称性からの要請であり、異方的な系では必ずしも成り立つ必要はない。しかし、次節で述べるコバルト系酸化物のモデルのように等価な 3 つの軌道を基底に選ぶときは、この条件がないと結晶の対称性を人為的に破ってしまう。そのようなことを避けるためには  $U = U' + 2J_H$  かつ  $J_H = J$  の条件を満たすようにしておく安全である。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の場合にはそもそも基底に選んだ軌道 ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$ ) が等価でないため、このような問題はない。

さて、この 3 軌道ハバードモデルにおける超伝導の計算について述べよう。計算は強相関電子系の超伝導に対してしばしば用いられるエリアシュベルグ方程式に基づいて行う。その詳細について述べる余裕はないので、必要な方は [11, 14] を参照して欲しい。スピン軌道相互作用がない場合のこのモデルでは P 波超伝導が安定であることが野村らによって示されている [68]。ここから先は  $H_0 = H_b + H_{hyb}$  を非摂動ハミルトニアンに選び、スピン軌道相互作用とクーロン相互作用に対して 2 重摂動展開を行う。スピン軌道相互作用に対しては非摂動的な取扱いもそれほど難しくはないが、非摂動的な計算からは分からない物理的な描像も摂動展開によりはっきりと見えてくるのである。前節の議論からわかるように  $\lambda$  に対する摂動展開は定量的にも非常に良い。

非摂動ハミルトニアン  $H_0$  によって記述されるバンドは  $(\alpha, \beta)$  バンドが ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) 軌道からなり、 $\gamma$  バンドは  $d_{xy}$  軌道に由来する。このように各バンドが軌道のキャラクターを持っているときには多くの場合、軌道依存型超伝導 [80] とよばれる状態になる。つまり、超伝導は  $(\alpha, \beta)$  バンドあるいは  $\gamma$  バンドのどちらか一方によって引き起こされる。以下では  $(\alpha, \beta)$  バンドが超伝導になる場合と  $\gamma$  バンドが超伝導になる場合について独立に考える。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の場合は  $\gamma$  バンドの秩序変数の方が 3 倍から 5 倍程度大きくなっていると考えられているので、後者が現実的である。

#### 4.4.1 $(\alpha, \beta)$ バンドが超伝導になる場合

まず最初に  $(\alpha, \beta)$  バンドが超伝導になる場合を考えよう。先ほど述べたように、これは現実的ではない。しかし、スピン軌道相互作用が d ベクトルを決定するメカニズムを理解する上で、こちらの方が理想的な例となっている。なぜなら、 $d_{zx}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道の間に混成があるため、スピ



ン軌道相互作用の1次項がdベクトルをほぼ厳密に決定するからだ。計算の詳細は文献 [69, 70] に譲り、ここでは概要のみを述べることにする。

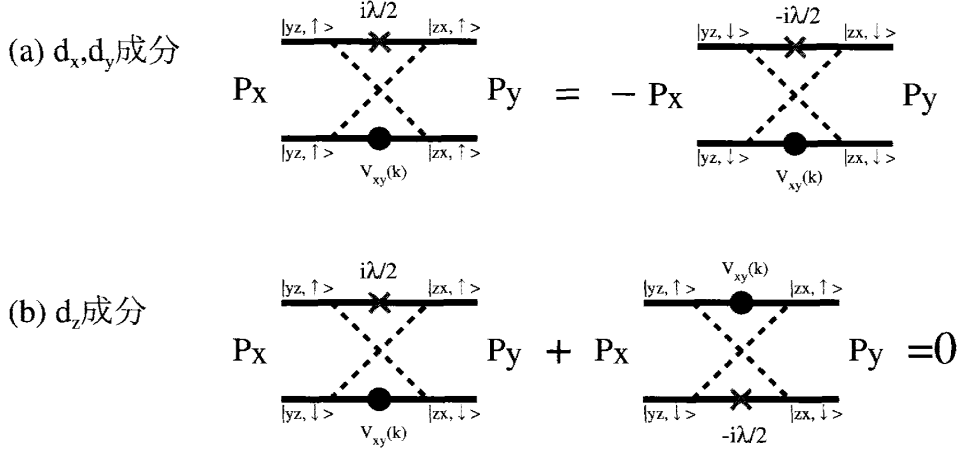


図 5: エリアシュベルグ方程式に現れるファインマン図形の例。× はスピン軌道相互作用、● は軌道間混成を表す。ここでは分かり易い表現をするために、軌道間混成も摂動的に表現している。(a) は d ベクトルの ( $d_x, d_y$ ) 成分に対する寄与。(b) は  $d_z$  成分への寄与だが対称性によりキャンセルする。実際にはこれら以外にも非常にたくさんのファインマン図形が存在する [69, 70]。× や ● は外線にも現れる。

スピン軌道相互作用の1次項においてクーロン相互作用を摂動展開するとエリアシュベルグ方程式に現れるファインマン図形に図5のようなバーテックスが現れる。このファインマン図形は  $d_{yz}$  軌道からなるクーパー対と  $d_{zx}$  軌道からなるクーパー対との結合を記述している。その際、図5から分かるように、スピンは反転しない。一方、式 (29) のように軌道間混成項  $V_{xy}(\vec{k})$  が  $d_{xy}$  の対称性を持つことから、 $p_x$  波の軌道成分を  $p_y$  波の軌道成分と結びつける。その行列要素は低エネルギー極限で純虚数であり、 $|\uparrow\uparrow\rangle$  のクーパー対間と  $|\downarrow\downarrow\rangle$  のクーパー対間で逆符号を持つ。これらの特徴を d ベクトルの言葉で書くと、 $\vec{d} = p_x\hat{x} + p_y\hat{y}$  と  $\vec{d} = p_x\hat{x} - p_y\hat{y}$  の間、そして  $\vec{d} = p_x\hat{y} + p_y\hat{x}$  と  $\vec{d} = p_x\hat{y} - p_y\hat{x}$  の間に結合が生まれることを意味している。その一方で、スピン軌道相互作用の1次の範囲内では  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  に対する寄与はキャンセルする (図5(b))。これら以外の状態間には結合が現れない。図5以外にも非常にたくさんのファインマン図形が現れるがそれらは全て上記のような性質を持つ。これらのことから、スピン軌道相互作用の1次の範囲内では図6のような準位構造になることが分かる。

一体系の量子力学でも学ぶように、縮退している状態に1次の摂動が加わると非対角要素が縮退を解く。その特徴は、一方のエネルギーは下がり、もう一方のエネルギーは上がるということである。今の場合では、 $P_{xy+}$  状態 ( $\vec{d} = p_x\hat{x} + p_y\hat{y}$ ,  $\vec{d} = p_x\hat{y} - p_y\hat{x}$ ) の2重縮退と  $P_{xy-}$  状態 ( $\vec{d} = p_x\hat{x} - p_y\hat{y}$ ,  $\vec{d} = p_x\hat{y} + p_y\hat{x}$ ) の2重縮退のどちらかが安定となる。そして、カイラル超伝導状態  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  が安定になることはない。 $P_{xy+}$  状態と  $P_{xy-}$  状態のどちらが安定になるかを決めるためには微視的な電子状態に基づいた計算が必要になるが、いずれにしる d ベクトルが ab 面内を向くことには変わらない。

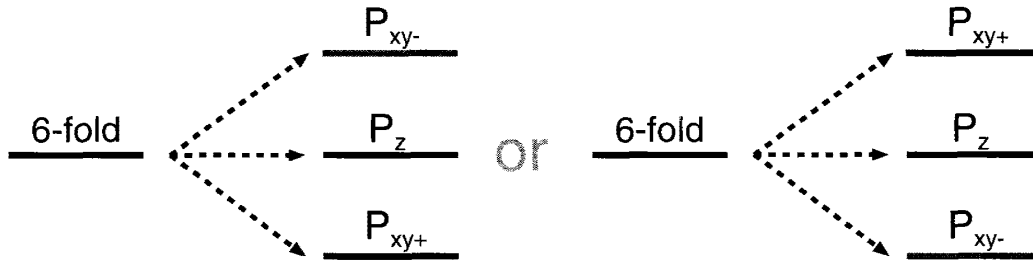


図 6:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において  $(\alpha, \beta)$  バンドが超伝導になる場合の準位構造。スピン軌道相互作用がないときに残っていた 6 重縮退がスピン軌道相互作用によって解ける様子を示している。 $P_{xy+}$  状態が安定になる場合と  $P_{xy-}$  状態が安定になる場合の 2 通りがあるが、いずれにしるカイラル超伝導状態  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  ( $P_z$ ) が安定になることはない。

これらの結果が表 2 の 3 列目に書いた内容である。この結果に対して本質的だったのは、スピン軌道相互作用の行列要素と軌道間混成項の  $d_{xy}$  対称性だった。それらは Ru 原子の  $t_{2g}$  軌道の対称性による選択則で決まっている。これは、4.3.1 節でまとめた局所軌道の対称性による選択則が d ベクトルの構造を決定するというルールの一例である。図 5 ではクーロン相互作用の 2 次項を例として書いているが、高次項を計算すると同じ性質がクーロン相互作用の各次数で成り立つことが分かる。そして、多軌道ハバードモデルを多軌道 d-p モデルや長距離クーロン相互作用があるモデルに拡張しても全く同じ結論が得られる。つまり、上で述べた結論は相互作用の強さや性質によらないという意味で「ほぼ厳密な」結果である。

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対してカイラル超伝導状態を支持する実験結果が数多く得られている [42, 43, 35] ことを考えると、これは実験結果とは合わない。この点からも  $\alpha$  バンドと  $\beta$  バンドが超伝導に対して主要な役割を果たしていないことが示唆される。多くの実験結果と理論計算が  $\gamma$  バンドによる超伝導を示唆していること [42, 43, 35] と矛盾しない結果である。

#### 4.4.2 $\gamma$ バンドが超伝導になる場合

次に、 $\gamma$  バンドが超伝導になる場合を見てみよう。この場合は  $d_{xy}$  軌道と  $(d_{yz}, d_{zx})$  軌道の間に軌道間混成がないことからスピン軌道相互作用の 1 次項が消える。これもまた局所軌道の対称性による選択則の一つである。このときスピン軌道相互作用の 2 次項が主要項となるが、その役割に対する厳密なルールは得られない。つまり、この場合は d ベクトルの異方性が  $O(\lambda^2/\epsilon_F^2)$  と非常に小さくなることは分かるが、d ベクトルの向きを決めるためには微視的な電子状態に基づいた計算が必要になる。

図 7 は [69] において行った数値計算の結果を示している。この計算ではクーロン相互作用に対する 3 次までの摂動近似を用いた。この図からも分かるように、安定な d ベクトルは電子状態のパラメーター（この例では  $\gamma$  バンドの粒子数  $n_\gamma$  と次近接ホッピングと最近接ホッピングの比  $t_2/t_1$ ）によって変わりうる。これは、 $(\alpha, \beta)$  バンドが超伝導になる場合とは対照的な結果である。また、最近の研究で吉岡—三宅は酸素サイトのクーロン斥力を考慮すれば  $\gamma$  バンドからの寄与が d ベク

トルを面内に向けることを示した [81]。このように相互作用の詳細によって結果が変わることもスピン軌道相互作用の 1 次項が消失する場合の特徴である。今のところ酸素サイトのクーロン斥力が強いことを示す明確な根拠はないので、以下ではその効果を無視して議論を進める。

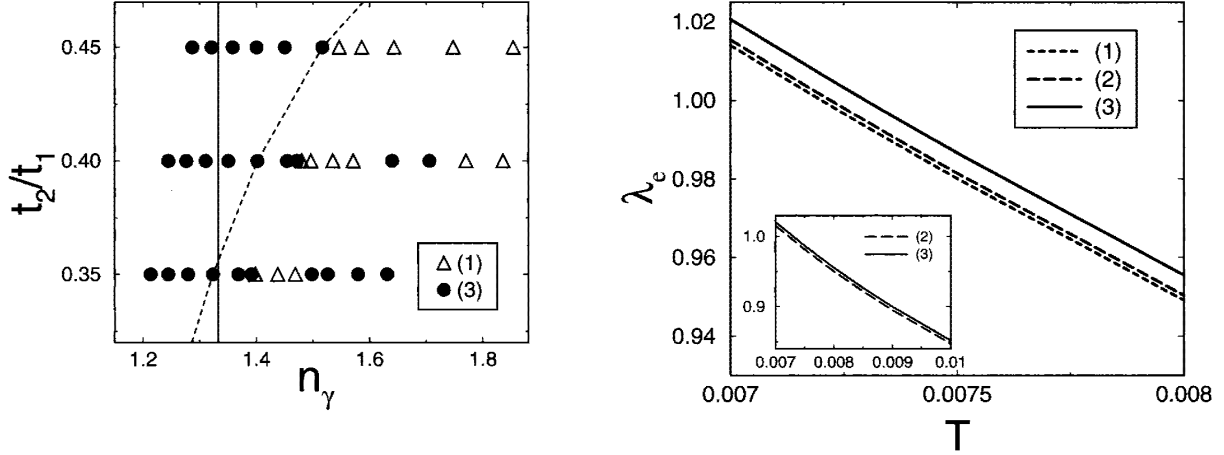


図 7: 左図:  $\gamma$  バンドのパラメーター  $n_\gamma$ ,  $t_2/t_1$  に対して安定なスピン三重項超伝導状態を示す図 [69]。●はカイラル超伝導状態  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$ 、△は  $\vec{d} = p_x\hat{x} \pm p_y\hat{y}$  を表す。右図: 3つのスピン三重項超伝導状態 (1)  $\vec{d} = p_x\hat{x} \pm p_y\hat{y}$  (2)  $\vec{d} = p_x\hat{y} \pm p_y\hat{x}$  (3)  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  に対するエリアシュベルグ方程式の固有値  $\lambda_e$  の計算例。カイラル超伝導状態 (3) が最も安定で、その異方性は  $\eta \sim 0.01$  と非常に小さい。([69] より引用)

図 7 左図において、点線はフェルミ面のトポロジーが変わるパラメーターを示している。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $\gamma$  バンドは電子的なフェルミ面なので、点線の左側に対応する。つまり、図 7 左図は  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においてカイラル超伝導状態  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  が安定であることを示している。

しかし、この縮退の破れは非常に小さい。例として、図 7 右図にエリアシュベルグ方程式の固有値  $\lambda_e$  の温度依存性を示す。3つの線はそれぞれ (1)  $\vec{d} = p_x\hat{x} \pm p_y\hat{y}$  (2)  $\vec{d} = p_x\hat{y} \pm p_y\hat{x}$  (3)  $\vec{d} = (p_x \pm ip_y)\hat{z}$  に対する固有値を描いている。固有値  $\lambda_e = 1$  が各スピン三重項超伝導状態の転移温度を示すので、この図から  $d$  ベクトルの異方性として  $\eta = \frac{T_c - T_c^*}{T_c} \sim 0.01$  と見積もられる。これは当初考えられていたよりもはるかに小さい値だった<sup>29</sup>。このように小さな異方性が得られた理由は単純で、スピン軌道相互作用の 2 次項が最低次になるからである。また、今の場合はフント結合  $J_H$  がないと異方性が生まれない。その点も含めて異方性を見積もると、 $\eta \sim O(\lambda^2/\epsilon_F^2 \cdot J_H/U)$  程度になる。 $J_H/U < 1/3$  という物理的な条件があることを考えると、これも異方性を小さくする理由になる。これらの結果をまとめたのが表 2 の 2 列目である。

#### 4.4.3 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の $d$ ベクトル

この節の最後に、実際の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $d$  ベクトルがどのようなになっているのか議論しよう。軌道依存型超伝導と呼ばれるように、この系では  $d_{xy}$  軌道からなる  $\gamma$  バンドが主に超伝導になっている

<sup>29</sup>この結果に対しては、驚くべき結果だと言う人と、実はそうなんじゃないかと思っていたという人と、信じられないという人がいた。今では信じられないとは言われなくなった。

る。しかし、軌道間ジョセフソン効果によって  $(\alpha, \beta)$  バンドにも超伝導秩序変数が現れる。そのため、d ベクトルの構造は両者の競合によって決まる。

4.4.2 節で述べたように、 $\gamma$  バンドの寄与は d ベクトルが c 軸を向いたカイラル超伝導状態を安定化し、その異方性は  $\eta \sim O(\lambda^2/\epsilon_F^2 \cdot J_H/U)$  程度の大きさである。一方 4.4.1 節で述べたように、 $(\alpha, \beta)$  バンドの寄与は d ベクトルが ab 面内を向いた状態を安定化し、その異方性はこの系の軌道間混成  $t_h$  が小さいことを考慮すると  $\eta \sim O(\lambda/\epsilon_F \cdot t_h/\epsilon_F \cdot \Delta_{\alpha\beta}^2/\Delta_\gamma^2)$  の程度である。ここで、 $\Delta_{\alpha\beta}$ ,  $\Delta_\gamma$  は  $(\alpha, \beta)$  バンドおよび  $\gamma$  バンドの超伝導ギャップの典型的な大きさである。 $\lambda/\epsilon_F \sim 0.1$ ,  $J_H/U \sim 0.2$ ,  $t_h/\epsilon_F \sim 0.1$ ,  $\Delta_{\alpha\beta}/\Delta_\gamma \sim 0.3$  程度と考えると、両者は  $\eta < 0.01$  と同程度の寄与になり互いをキャンセルしあう<sup>30</sup>。そのため  $\eta \sim 0.01$  という見積りは異方性の上限と見なすべきで、実際にはもっと小さくなる。また、図 7 から得た  $\eta \sim 0.01$  という値は  $\lambda = 50\text{meV}$  と比較的大きな LS 結合を仮定している。実際には酸素の p 電子との混成で LS 結合は小さく抑えられるので、異方性はもっと小さくなるだろう。

このように  $\eta \sim 0.01$  という驚くほど小さな異方性は実際の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ではもっと小さくなっていると考えられる。それは、図 7 の計算の後に行われた NMR の実験結果とも符合する。村川らが測定した c 軸方向の Knight shift は 0.02T 以上の磁場で減少を示さなかった [35, 82]。これは  $H = 0.02\text{T}$  という小さな磁場で、d ベクトルが回転することを示唆している。5.1 節で説明するように、磁場中では磁化率の異方性により磁場に垂直な d ベクトルが安定化される。そのエネルギーは  $\Delta F_M = -\frac{1}{2}\chi H^2$  程度なので、 $\eta \sim 0.01$  という値から得られる異方性エネルギー  $-\eta N(0)\Delta^2$  と比較すると  $H \sim 0.1\text{T}$  程度の c 軸磁場で d ベクトルが ab 面内を向いた状態が安定になる<sup>31</sup>。これは実験値と 5 倍ほど違う値になるが、実際の異方性は  $\eta \sim 0.01$  よりもかなり小さくなることを考えれば矛盾のない結果と言えるだろう。

d ベクトルの向きに関しては、カイラル超伝導状態を支持する実験結果が多い [43] が、d ベクトルが ab 面内を向いた状態を仮定した方が理解しやすい実験結果もある [61, 83]。いずれにしろ確実なことは、異方性が非常に小さいことである。それは  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の d ベクトルの物理を考える上で 6 成分の秩序変数が全て表に現われることを意味する。この事情は理論を複雑にするが、それよりも新しい現象の発見につながることをポジティブに捉えるべきだろう。

#### — $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の d ベクトル —

**異方性が非常に小さい。⇒ 6 成分の秩序変数を考える必要がある。**

なお、GL 理論を代表とするこれまでの現象論的な理論では、点群の既約表現を一つ選んでその仮定の元で理論を進めるのが標準的な指針である<sup>32</sup>。それは表 3 の既約表現のうち一つだけを選ぶ

<sup>30</sup> クーパー対の軌道モーメントによる効果 [61] や酸素サイトのクーロン斥力 [81] も d ベクトルを面内に向けるので、これらも  $\gamma$  バンドからの寄与をキャンセルする。

<sup>31</sup> その相転移は 1 次転移である。この転移の兆候を見たという話は聞くが、明確な実験的証拠は報告されていない。下部臨界磁場  $H_{c1}$  と近い磁場なので、その影響も考慮しなければいけないのかもしれない。

<sup>32</sup> その最大の理由はクーパー対に対するスピン軌道相互作用が大きいと考えられたからである。また、混合表現の GL 理論では（対称性の要請から絞り込んでも）非常に多くの独立なパラメーターが現われ、その制御が難しいという

ことに相当し、実際に  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の理論はそのほとんどがカイラル超伝導状態の 2 成分 ( $p_x \pm ip_y$ ) $\hat{z}$  だけを考慮している。これはスピン軌道相互作用による異方性  $\eta$  が大きいことを仮定していることに相当するが、その仮定が正しくないことはこれまで見た通りである。実際に、小さなスピン軌道相互作用を仮定して磁場中相図を解析すると、長い間謎とされてきた高磁場 2 段転移が問題なく理解できる。この結果について 5.3 節で紹介する [84]。

#### 4.5 コバルト酸化物： $D_{6h}$ の例

次に、コバルト酸化物を対象として行われたスピン三重項超伝導の理論研究を紹介しよう。対象となる超伝導体は六方晶の水和コバルト酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  である [85, 86]。この物質は、水和によって超伝導が起こること [86]、三角格子上的フラストレーションを持つこと [87, 88]、スピン三重項超伝導の可能性があること [89, 90] など多彩な観点から興味を集めた。様々な議論を経て現在ではスピン一重項 S 波超伝導の可能性が有力と考えられているが [91, 92]、そのスピン三重項超伝導状態に対する理論研究は d ベクトルの物理に対して非常に良い具体例を与えてくれる [70, 93]。その概要をここで紹介したい。

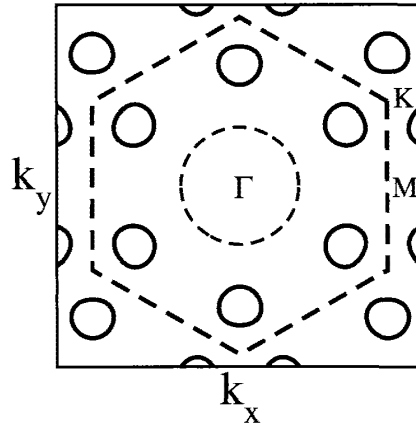


図 8: コバルト酸化物のフェルミ面。([70] より引用)

図 8 にコバルト酸化物の典型的なフェルミ面を示す。このうち  $\Gamma$  点近くにあるフェルミ面は  $A_{1g}$  軌道に由来し K 点付近にある 6 つのポケットは  $E_g$  軌道に由来する。これらの局所軌道は以下のような波動関数で表現される。

$$|a_{1g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|xy\rangle + |xz\rangle + |yz\rangle), \quad (31)$$

$$|e_g, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|xz\rangle - |xy\rangle), \quad (32)$$

$$|e_g, 2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|yz\rangle - |xz\rangle - |xy\rangle). \quad (33)$$

事情もある。5 章で述べるように、微視的理論の結果を参考にすればある程度妥当なパラメーターを選ぶことができるので、その場合には混合表現の理論にもそれほど難点はない。

この 3 軌道を含む多軌道ハバードモデルを構成すると、その各項の対称性が  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対するものとほとんど同じであることが分かる [70]<sup>33</sup>。その結果として、d ベクトルの構造に関して前節で述べた内容とほとんど同じ結果が得られる<sup>34</sup>。

ルテニウム酸化物とコバルト酸化物の対応は以下の通りである。

$$\text{ルテニウム酸化物の } (\alpha, \beta) \text{ バンド} \iff \text{コバルト酸化物の } E_g \text{ バンド} \quad (34)$$

$$\text{ルテニウム酸化物の } \gamma \text{ バンド} \iff \text{コバルト酸化物の } A_{1g} \text{ バンド} \quad (35)$$

この結果から、 $E_g$  軌道が超伝導になる場合は  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $(\alpha, \beta)$  バンドが超伝導になる場合と定性的に同じ結果になり、 $A_{1g}$  軌道に対しては  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $\gamma$  バンドと同様の結論が得られる。その結果が表 2 の 4 列目と 6 列目に示されている内容である。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は正方晶であるのに対し  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は六方晶なので、両者の間にこのような明解なアナロジーが成り立つことには驚くべきである。

さて、コバルト酸化物はルテニウム酸化物の研究にはなかった新しい知見も与えてくれる。一つはコバルト酸化物においてスピン三重項超伝導の可能性があるのは  $E_{1g}$  軌道であること、もう一つは六方晶（点群で言えば  $D_{6h}$ ）では F 波の可能性があることによる。

一つ目の点は d ベクトルに対する具体的な計算例を得る上で非常に重要である。なぜなら、エリASHUBERG 方程式を数値的に解く際、通常はある程度安定な超伝導相の解しか得られない。そのため「仮に  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において  $(\alpha, \beta)$  バンドがスピン三重項超伝導になった場合....」という状況を具体的な計算で調べることは難しい。しかし、コバルト酸化物の  $E_{1g}$  軌道に対してはそれができる。それは  $E_{1g}$  軌道がスピン三重項超伝導になりやすい軌道だからである<sup>35</sup>。

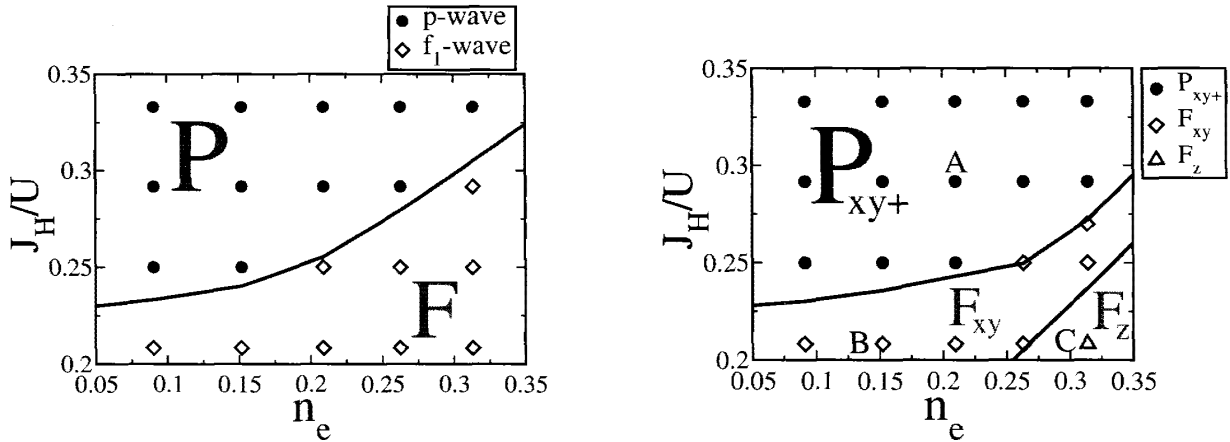


図 9:  $E_g$  軌道に対する 2 軌道ハバードモデルの相図。左図にスピン軌道相互作用がない場合、右図にスピン軌道相互作用がある場合の結果を示す。縦軸はフント結合と軌道内斥力の比  $J_H/U$ 、横軸は粒子数とした。([70] より引用)

<sup>33</sup>ただし、コバルト酸化物では  $A_{1g}$  軌道と  $E_g$  軌道の混成が完全には消失しない。

<sup>34</sup>ルテニウム酸化物とコバルト酸化物の比較を通して表 2 に示した結果の一般性に気がついた、というのが正直なところである。何事も具体例を積み重ねることが大事だと思う。

<sup>35</sup>コバルト酸化物の超伝導に関しては  $E_g$  フェルミ面の有無が議論的になった。理論計算によると、 $E_g$  フェルミ面がある場合にはスピン三重項超伝導となり [89, 90]、ない場合にはスピン一重項超伝導となる [87, 91, 94] からである。

具体例として、 $E_g$  軌道のみを考慮した2軌道ハバードモデルの相図を図9に示す。左図がスピン軌道相互作用がない場合の結果、右図はスピン軌道相互作用がある場合の結果である。左図からP波[正確には  $(p_x, p_y)$  波]が安定な領域とF波[正確には  $f_{y(y^2-3x^2)}$  波]が安定な領域があることが分かる。右図では、P波が安定な領域ではスピン軌道相互作用により  $P_{xy+}$  状態  $[\vec{d} = p_x \hat{x} + p_y \hat{y}]$  あるいは  $\vec{d} = p_x \hat{y} - p_y \hat{x}$  が安定になることが示されている。これは図6の左側の準位構造と一致する。

二つ目の重要な点として、F波スピン三重項超伝導状態はP波とは異なるdベクトルの構造を持つ。D<sub>4h</sub>の点群では  $(f_{y(y^2-3x^2)}, f_{x(x^2-3y^2)})$  波は  $(p_x, p_y)$  波と同じ既約表現に入り独立ではなかったが、D<sub>6h</sub>の点群では  $f_{y(y^2-3x^2)}$  波と  $f_{x(x^2-3y^2)}$  波はそれぞれP波と独立の既約表現に属する。実際に図9を見ると  $f_{y(y^2-3x^2)}$  波が安定な領域がある。その場合に図5と同様の解析をするとスピン軌道相互作用の1次項が消失することが分かる。図5(a)に示す一次項は2つの軌道成分間の結合だったことを思い出して欲しい。D<sub>6h</sub>のF波超伝導は軌道1成分なので、このような寄与は消失するのである。そのとき異方性は  $\eta = O(\lambda^2/\epsilon_F^2)$  となり、安定なdベクトルは電子状態の詳細に依存する。実際に図9右図は  $F_{xy}$  状態が安定になる場合と  $F_z$  状態が安定になる場合があることを示している。これらのF波状態のdベクトルは以下の通りである。

$$F_{xy} : \quad f_{y(y^2-3x^2)}\hat{x} - \alpha f_{x(x^2-3y^2)}\hat{y}, \quad \alpha f_{x(x^2-3y^2)}\hat{x} + f_{y(y^2-3x^2)}\hat{y} \quad (36)$$

$$F_z : \quad f_{y(y^2-3x^2)}\hat{z} \quad (37)$$

$F_{xy}$  状態には2重縮退が残っており、 $\alpha \ll 1$  である<sup>36</sup>。これらの結果をまとめたのが表2の5列目である。ここまでの議論により表2が完成したことになる。

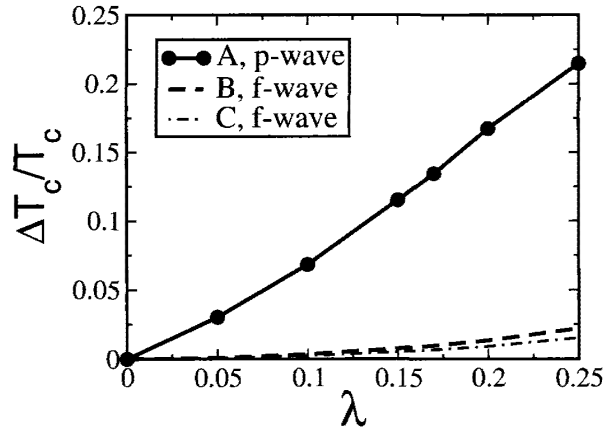


図 10: コバルト酸化物におけるdベクトルの異方性  $\eta = \Delta T_c/T_c$  の計算結果。P波の場合と2種類のF波の場合についての結果を示している。それぞれが対応するパラメーターを図9右図にA, B, Cとして示している。([70]より引用)

<sup>36</sup>スピン軌道相互作用により  $f_{x(x^2-3y^2)}$  波成分が混成したことに注意して欲しい。この混成によりab面内のスピン磁化率  $\chi_{ab}$  が超伝導状態で少しだけ減少することになる。このようなことは一般にありえることなので、UPT<sub>3</sub>のように磁化率の変化分が小さい系を議論する際には注意が必要である。

## 軌道成分との d ベクトルの関係

軌道成分が 1 成分のとき、d ベクトルの異方性は小さい。

図 10 に P 波と F 波それぞれの場合に対して d ベクトルの異方性  $\eta$  を計算した結果を示す。P 波の場合は異方性がスピン軌道相互作用に対して線形なのに対し、F 波の  $\eta$  はスピン軌道相互作用の 2 次になっていることがわかる。また、異方性の絶対値は P 波の方がはるかに大きい。この結果は表 2 に示す一般的な規則と符合する。

## 5 磁場中のスピン三重項超伝導状態：微視的理論に基づく研究

ゼロ磁場でのスピン三重項超伝導状態は主としてスピン軌道相互作用によって決定される。そして、微視的な電子状態をもとにスピン軌道相互作用の役割を決定できることを 4 章で示した。この章ではそのような理論に基づいて磁場中のスピン三重項超伝導状態を議論する方法について述べよう。

4 章ではグリーン関数法を用いたエリアシュベルグ方程式によって計算を進めたが、それをそのまま磁場中の超伝導状態に適用することはあまり妥当ではない。なぜなら以下のような計算上の困難があるからだ。

- 1 空間的に非一様なアブリコソフ格子状態を取り扱う必要がある。
- 2 超伝導状態の自由エネルギーを矛盾なく求めることができる近似は限定的である。
- 3 極低温では計算コストが大きい。

このうち最大の問題は 1 である。一般的に非一様な系の計算は難しいが、ミクロな超伝導理論はそもそも計算コストが大きいためさらに大規模な計算をするのには大きな努力が必要になる。そのような努力も行われているが [95, 96, 31]、適用対象はコヒーレンス長が短い超伝導に限られ<sup>37</sup>、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のようにコヒーレンス長が長い系への適用は今のところ現実的ではない。2 に関して、自由エネルギーを計算する際には Luttinger の汎関数表示を用いた保存近似とよばれる一連の計算法を用いると安全である。だが、超伝導の研究に用いられる近似には保存近似になっていないものがある。3 については言うまでもないだろう。総じて転移温度が低くコヒーレンス長が長い超伝導体を完全に微視的に取り扱うのは今でも難しい。

より現実的かつ見通しが良い戦略は微視的理論の結果を現象論にマップして、これまでに培われてきた現象論の手法を利用することである。ここでいう現象論とは、Bogoliubov-de-Gennes (BdG) 方程式、準古典理論、Ginzburg-Landau (GL) 理論などを指す。これらの手法にはそれぞれ

<sup>37</sup>銅酸化物高温超伝導体 [95] やアンダーソン局在近傍の超伝導 [96]、ユニタリー領域の冷却原子気体 [31] など。



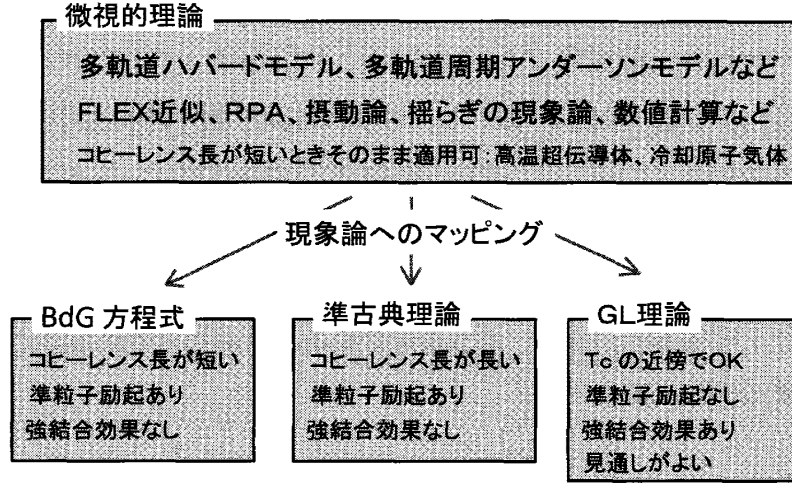


図 11: 微視的理論から現象論へのマッピングを示す概念図。それぞれの理論の特徴についても説明している。

れ得手不得手があるが、その特徴はよく分かっているのので、必要に応じて良いものを選べばよい。このような研究戦略の概念的な説明を図 11 に示す。

このような戦略によって行われた磁場中スピン三重項超伝導状態の理論研究について紹介するのがこの章の目的である。ルテニウム酸化物、コバルト酸化物に関する研究成果 [84, 93] についてそれぞれ 5.3 節と 5.4 節で解説するが、その前にスピン三重項超伝導に対する磁場の影響について 5.1 節でまとめておこう。5.2 節では微視的理論の結果を現象論にマップする方法の概要を述べる。

## 5.1 磁場の効果

### 5.1.1 常磁性対破壊効果

秩序変数のスピン自由度、つまり  $\mathbf{d}$  ベクトルの方向に対して直接働くのが異方的な常磁性対破壊効果である。スピン三重項超伝導状態の磁化率は一般的に以下のようにかける<sup>38</sup>。

$$\chi_{\mu\nu}(T) = \chi_n \left[ \delta_{\mu\nu} - \langle \hat{d}_\mu(\vec{k}) \hat{d}_\nu(\vec{k}) (1 - Y(\vec{k}, T)) \rangle_{\text{FS}} \right] \quad (38)$$

ここで  $Y(\vec{k}, T)$  は波数に依存する芳田関数であり、 $Y(\vec{k}, 0) = 0$  である。そのため絶対零度の磁化率は以下ようになる。

$$\chi_{\mu\nu} = \chi_n \left[ \delta_{\mu\nu} - \langle \hat{d}_\mu(\vec{k}) \hat{d}_\nu(\vec{k}) \rangle_{\text{FS}} \right] \quad (39)$$

このことから、 $\mathbf{d}$  ベクトルに垂直な方向の磁化率は超伝導状態でも正常状態の値を保つことが分かる。一方、 $\mathbf{d}$  ベクトルに平行方向の磁化率は減少する。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の例では、カイラル状態  $\vec{d} = (p_x \pm i p_y) \hat{z}$  の磁化率は  $\chi_{ab} = \chi_n$  かつ  $\chi_c = 0$  である。その他の 4 つの状態 (表 3) では  $\chi_{ab} = \frac{1}{2}\chi_n$  かつ  $\chi_c = \chi_n$  となる。

<sup>38</sup>ここでは相互作用の効果を見逃している。

磁化率を通して磁場中の自由エネルギーには  $\Delta F_M = -\frac{1}{2}\chi H^2$  の項が加わるので、磁場方向の磁化率が大きい状態が安定になる。例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合では、ab 面内の磁場はカイラル状態を安定化し、c 軸方向の磁場はそれ以外の状態を安定化する。このような効果は超流動ヘリウム 3 の相図にも現れており、ABM 状態を安定化する (図 1)。これが常磁性対破壊効果であり、超伝導の凝縮エネルギー  $\Delta F \sim -N(0)\Delta^2$  と比して  $\Delta F_M/\Delta F \sim O((\mu_B H/\Delta)^2)$  のオーダーである。

—— 磁場中のスピン三重項超伝導状態に対する一般論 ——

**常磁性対破壊効果は磁場に垂直な d ベクトルを安定化する。**

### 5.1.2 スピン偏極効果

次にスピン偏極効果について述べる。磁場中ではゼーマン効果によってフェルミ面が分裂する。そのため↑スピンと↓スピンの間で状態密度が異なり、 $\Delta_{\uparrow\uparrow}$  と  $\Delta_{\downarrow\downarrow}$  が等価でなくなる。スピン軌道相互作用がない場合は  $\Delta_{\uparrow\uparrow}$  と  $\Delta_{\downarrow\downarrow}$  が完全に独立なので、両者の転移温度が異なる。その場合、まず  $\Delta_{\uparrow\uparrow}$  による超伝導が起こり、より低温で  $\Delta_{\downarrow\downarrow}$  が現われる (あるいはその逆) という 2 段超伝導転移が起こる。これが超流動ヘリウム 3 において磁場中で  $A_1$  相が安定になる理由である。 $\Delta_{\downarrow\downarrow}$  成分が有限になることが  $A_1$  相から A 相への転移に相当する。 $A_1$  相は典型的な非ユニタリー状態であり、クーパー対が完全偏極している。d ベクトルの言葉で書くと、z 方向の磁場に対して  $\vec{d} \propto (\hat{x} \pm i\hat{y})$  を安定化するのがスピン偏極効果である。

このようなスピン偏極効果は超流動ヘリウム 3 においてよく知られているが [15, 16, 17]、電子系では重要でないと考えられてきた。なぜなら、スピン偏極効果は  $\Delta F_{SP}/\Delta F \sim O(\mu_B H/\epsilon_F)$  のオーダーであり、電子系では  $\sim 10^{-3}$  と非常に小さい。そのためスピン軌道相互作用との競合により見えなくなると考えられたからである。しかし、4 章で示したように、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の d ベクトルに働くスピン軌道相互作用は非常に小さい。そして  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $\gamma$  バンドは van-Hove 特異点に近いのでスピン偏極効果が著しく大きくなる。このような事情により  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導状態にスピン偏極効果が重要な役割を果たすことを 5.3 節で述べる。

—— 磁場中のスピン三重項超伝導状態に対する一般論 ——

**スピン偏極効果は転移温度近傍で非ユニタリー状態を安定化する。**

### 5.1.3 軌道対破壊効果

最後に電荷を持つ系に特有の効果である軌道対破壊効果を述べる。第 2 種超伝導体<sup>39</sup>では磁場中で量子渦糸がアブリコソフ格子を形成する。そのような空間的非一様な構造を取るコストとし

<sup>39</sup>現在興味をもたれている異方的超伝導体はほぼ全てが第 2 種超伝導である。その理由については [11] を参照されたい。

て転移温度が下がる。その効果は  $\Phi_0$  を磁束量子として  $O(\xi_l \xi_m H_n / \Phi_0)$  のオーダーである。ここで  $\xi_l$  ( $\xi_m$ ) は  $\vec{l}$  方向 ( $\vec{m}$  方向) のコヒーレンス長であり、 $\vec{l} \times \vec{m} = \vec{n}$  とした。

この効果は複数の軌道成分を持つ異方的超伝導体で重要な働きをする。例えば、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  には  $p_x, p_y$  の2つの軌道成分がある。a 軸方向の磁場を考えると、それに垂直方向のコヒーレンス長  $\xi_b$  は  $p_x$  成分と  $p_y$  成分の間で異なる値を持つ<sup>40</sup>。等方的な系では  $p_y$  成分の  $\xi_b$  の方が  $\sqrt{3}$  倍だけ大きいので、より強く軌道対破壊効果を受ける。そのため、a 軸方向の磁場中では  $p_x$  成分の方が安定になる。ただし、実際の超伝導体は異方的なので、フェルミ面の異方性、超伝導秩序変数の波数依存性、多バンド効果などを考慮してコヒーレンス長を比較しなければならない。その結果、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では逆転が起こり、a 軸方向の磁場中で  $p_y$  成分の方が安定になる可能性がある [84]。

磁場中のスピン三重項超伝導状態に対する一般論

軌道対破壊効果はコヒーレンス長の短い軌道成分を安定化する。

## 5.2 微視的理論から現象論へのマッピング

現象論を用いて以上のような磁場の効果を考慮することはそれほど難しくない。それを4章で得たスピン軌道相互作用に対する結果と組み合わせるためには、微視的理論から現象論へのマッピングが有用である。ここでは、その一例を紹介する。

おそらく一番簡単な方法は、エリアシュベルグ方程式の結果を再現する有効BCSモデルを構成することである<sup>41</sup>。例えば、以下のようなBCSモデルによって4章で述べた  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対する結果を再現することができる。

$$\begin{aligned}
 H_1 = & \sum_{k,s} \varepsilon(\vec{k}) c_{k,s}^\dagger c_{k,s} - \sum_{k,s} \frac{1}{2} g(\vec{k}) \mu_B (\vec{\sigma}_{ss'} c_{k,s}^\dagger c_{k,s'}) \cdot \vec{H} \\
 & - \frac{1}{2} g_1 \sum_{k,k',s} [\phi_{1x}(\vec{k}) \phi_{1x}(\vec{k}') + \phi_{1y}(\vec{k}) \phi_{1y}(\vec{k}')] c_{k,s}^\dagger c_{-k,s}^\dagger c_{-k',s} c_{k',s} \\
 & - \frac{1}{2} g_2 \sum_{k,k',s} i s [\phi_{1x}(\vec{k}) \phi_{1y}(\vec{k}') - \phi_{1y}(\vec{k}) \phi_{1x}(\vec{k}')] c_{k,s}^\dagger c_{-k,s}^\dagger c_{-k',s} c_{k',s} \\
 & - \frac{1}{2} g_3 \sum_{k,k',s} [\phi_{1x}(\vec{k}) \phi_{1x}(\vec{k}') - \phi_{1y}(\vec{k}) \phi_{1y}(\vec{k}')] c_{k,s}^\dagger c_{-k,s}^\dagger c_{-k',-s} c_{k',-s} \\
 & - \frac{1}{2} g_4 \sum_{k,k',s} [\phi_{2x}(\vec{k}) \phi_{2x}(\vec{k}') + \phi_{2y}(\vec{k}) \phi_{2y}(\vec{k}')] c_{k,s}^\dagger c_{-k,-s}^\dagger c_{-k',-s} c_{k',s}. \quad (40)
 \end{aligned}$$

ここで  $g(\vec{k})$  は  $g$  因子であり、多軌道系では一般に波数に依存する [93]。スピン軌道相互作用の効果は有効相互作用  $g_1, g_2, g_3, g_4$  で表現される。例えば、 $(\alpha, \beta)$  バンドに由来するスピン軌道相互

<sup>40</sup>両者の間で  $\xi_c$  は等しい。

<sup>41</sup>このモデルから出発すると必然的に弱結合理論を用いることになる。新しい戦略で研究を進める第一歩として妥当な選択だと思う。実際のスピン三重項超伝導体の相図に対して強結合効果が働いていると考える理由は今のところない。しかし、強結合効果が重要でないことを示す明確な証拠があるわけでもない。

作用の 1 次項は  $g_2$  となり、 $\gamma$  バンドに由来する 2 次項は  $g_4 - g_1$  として現われる。このように微視的起源に基づいて大きさを見積もることもできるのが、微視的な電子状態から出発した理論のメリットである。また、スピン軌道相互作用の効果は軌道成分の波数依存性を通じても現われる。 $\phi_{1x,y}(\vec{k})$  は  $\vec{d} \parallel ab$  の軌道成分であり、 $\phi_{2x,y}(\vec{k})$  は  $\vec{d} \parallel c$  の軌道成分である。

式 (40) のような有効 BCS モデルから 6 成分秩序変数に対する現象論を導出することができる。例えば、これをフーリエ変換して実空間表示すれば BdG 方程式を導出できるし、フェルミ面近傍の状態のみを考慮して準古典理論を適用することもできる。また、通常のやり方で平均場自由エネルギーを秩序変数で展開してグラディエント項をゲージ不変な表式に置き換えれば 6 成分 GL 理論を導出できる。例として、a 軸方向の磁場を考えてその方向に一樣な状態の GL 自由エネルギーを導出した結果を以下に示す。

$$F = F_2 + F_p + F_{sp} + F_G + F_4, \quad (41)$$

$$F_2 = \frac{T - T_c^{(1)}}{T_c} \frac{1}{2} |d_x^{(x)} + d_y^{(y)}|^2 + \frac{T - T_c^{(2)}}{T_c} \frac{1}{2} |d_x^{(x)} - d_y^{(y)}|^2 \\ + \frac{T - T_c^{(3)}}{T_c} \frac{1}{2} |d_x^{(y)} - d_y^{(x)}|^2 + \frac{T - T_c^{(4)}}{T_c} \frac{1}{2} |d_x^{(y)} + d_y^{(x)}|^2 + \frac{T - T_c^{(5)}}{T_c} \{|d_z^{(x)}|^2 + |d_z^{(y)}|^2\}, \quad (42)$$

$$F_p = A(H/H_p) \{|d_x^{(x)}|^2 + |d_x^{(y)}|^2\}, \quad (43)$$

$$F_{sp} = \alpha_{sp} \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F} \text{Im} [d_y^{(x)} d_z^{(x)} + d_y^{(y)} d_z^{(y)}], \quad (44)$$

$$F_G = K_1^{\parallel} \{|D_y d_x^{(x)}|^2 + |D_y d_y^{(x)}|^2\} + K_2^{\parallel} \{|D_y d_x^{(y)}|^2 + |D_y d_y^{(y)}|^2\} + K_1^{\perp} |D_y d_z^{(x)}|^2 + K_2^{\perp} |D_y d_z^{(y)}|^2 \\ + K_3^{\parallel} \{|D_z d_x^{(x)}|^2 + |D_z d_y^{(x)}|^2 + |D_z d_x^{(y)}|^2 + |D_z d_y^{(y)}|^2\} + K_3^{\perp} \{|D_z d_z^{(x)}|^2 + |D_z d_z^{(y)}|^2\}. \quad (45)$$

ここで、 $d_\alpha^{(\beta)}$  は  $\vec{d} = p_\beta \hat{\alpha}$  成分の秩序変数であり、 $D_\alpha = \nabla_\alpha - 2ie\vec{A}$  はゲージ不変な微分演算子である。 $F_2$  はスピン軌道相互作用によるゼロ磁場での転移温度の分裂を表し、 $F_p$  は常磁性対破壊効果、 $F_{sp}$  はスピン偏極効果を表す。軌道対破壊効果を記述するグラディエント項  $F_G$  の係数には以下の関係がある。

$$K_1^{\parallel} : K_2^{\parallel} : K_3^{\parallel} = \langle |\phi_{1x}|^2 v_y^2 \rangle_{FS} : \langle |\phi_{1y}|^2 v_y^2 \rangle_{FS} : \langle |\phi_{1x}|^2 v_z^2 \rangle_{FS} \quad (46)$$

$$K_1^{\perp} : K_2^{\perp} : K_3^{\perp} = \langle |\phi_{2x}|^2 v_y^2 \rangle_{FS} : \langle |\phi_{2y}|^2 v_y^2 \rangle_{FS} : \langle |\phi_{2x}|^2 v_z^2 \rangle_{FS} \quad (47)$$

スピン軌道相互作用がなければ  $K_a^{\parallel} = K_a^{\perp}$  であり、等方的な 2 次元系では  $K_2^{\parallel,\perp} = 3K_1^{\parallel,\perp}$  となる。弱結合理論の範囲内では GL 自由エネルギーの 4 次項  $F_4$  に対するスピン軌道相互作用の効果は  $\phi_{1x,y}(\vec{k})$  と  $\phi_{2x,y}(\vec{k})$  の違いを通じてしか入らないので、ここでは省略した。

### 5.3 ルテニウム酸化物

5.1 節で述べた基礎的な知識を 4 章で得た微視的理論の結果と組み合わせることで  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導相図を解析した結果 [84, 97] について述べよう。ここでは計算の詳細を省き、5.1 節に基づいた定性的な説明を行う。

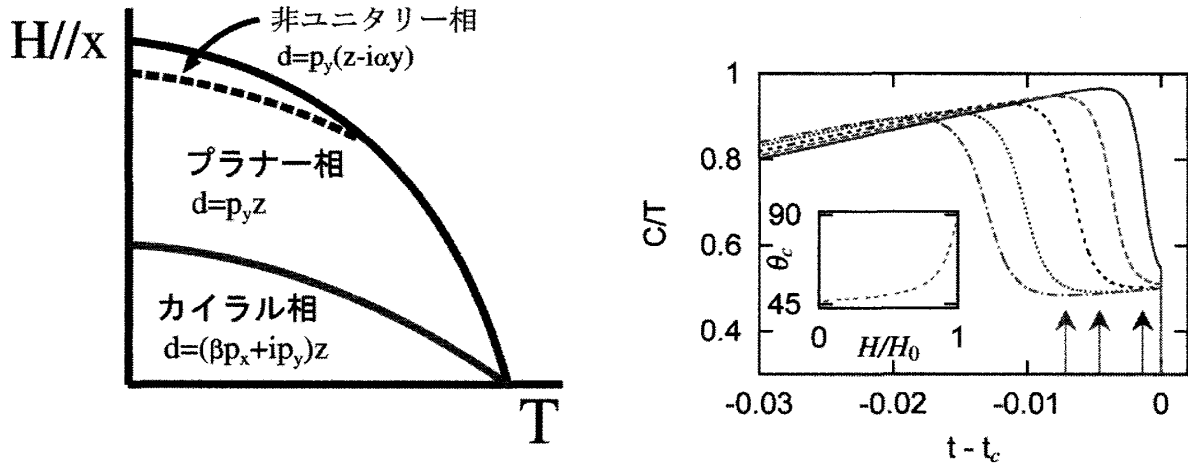


図 12: 左図:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の面内磁場温度相図。スピン軌道相互作用が小さく、ゼロ磁場でカイラル状態が安定になる場合の結果を示している。実線は 2 次相転移、点線は 2 次相転移に近いクロスオーバーを示す。右図:  $T_c$  近傍における比熱の計算結果。左から右に向かって磁場を小さくしている。高磁場で 2 段転移が起こり、低磁場で消失することが分かる ([84] からの引用)。

$\gamma$  バンドが主に超伝導となりカイラル超伝導が安定になっている状況を考えると、面内磁場と温度に対する相図として図 12 左図のような結果を得る。ここでは摂動論で求めた秩序変数の波数依存性 [69] を用いてグラディエント項の計算を行った結果 [84] が  $K_2^\perp < K_1^\perp$  となることを用いた。これは等方的な系とは逆の結果であり、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の異方性が強く現れている<sup>42</sup>。そのため、 $a$  軸方向の磁場が軌道対破壊効果によって  $p_x$  成分よりも  $p_y$  成分を安定にすることになる。その結果、カイラル状態では  $p_x$  成分が減少し、 $|\beta| < 1$  となる。さらに磁場を大きくすると 2 次相転移を通じて  $\beta = 0$  となる。それが中間磁場領域のプラナー状態である。この 2 次相転移は初めに Agterberg が予言したものであり [98]、ゼロ磁場でカイラル状態が安定になるときには必ず現われる相転移である。

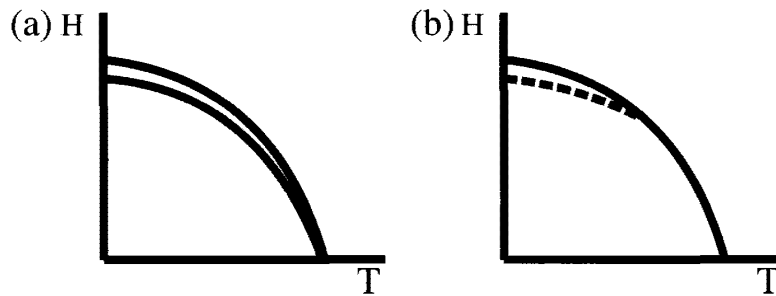


図 13: (a) スピン軌道相互作用がない場合のスピン偏極効果による 2 段転移。(b) 弱いスピン軌道相互作用がある場合には高磁場領域で 2 次転移に近いクロスオーバーが起こる。

そして、 $H_{c2}$  付近の高磁場領域ではスピン軌道相互作用とスピン偏極効果の競合によりプラナー

<sup>42</sup> コバルト酸化物の  $E_g$  バンドでも  $K_2^\perp < K_1^\perp$  となる [93]。一般的に、等方的な系の結果をそのまま結晶中の超伝導状態に当てはめるのは危険である。

状態から非ユニタリー状態へのクロスオーバーが起こる [84]。仮にスピン軌道相互作用がなければこれは 2 次相転移となり、あらゆる磁場領域で 2 段転移が起こる (図 13(a))<sup>43</sup>。実際にはスピン軌道相互作用の効果により相転移は消失し、クロスオーバーになる (図 13(b))。スピン偏極効果は磁場に比例するので、高磁場領域ではスピン軌道相互作用に打ち勝ち、このクロスオーバーは非常にシャープになる。そのとき比熱の計算をしてみると図 12(b) に示すように 2 段転移がはっきりと見える [84]。このことから実験的には 2 次相転移と区別がつかないのである [99, 100]。一方、低磁場ではスピン偏極効果よりもスピン軌道相互作用の影響の方が大きいのでクロスオーバーは非常にブロードになる。これらの特徴をまとめると以下ようになる。

(1) 高磁場では 2 次相転移に近いクロスオーバー。

(2) 低磁場ではなにも特徴がない。

(3) 2 段転移は  $H_{c2}$  のごく近傍でのみ起こる。

これらは実験的に観測された高磁場 2 段転移の特徴 [42, 43, 99, 100] と非常によく一致するし、さらに磁場を傾けたときに 2 段転移が消失することも自然に理解できる。磁場を傾けると急速に  $H_{c2}$  が小さくなるのでスピン偏極効果も抑えられるのである。つまり、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の高磁場 2 段転移はスピン偏極効果による非ユニタリー状態からユニタリー状態へのクロスオーバーである可能性が高い。このシナリオの他に、カイラル状態からプラナー状態への相転移が偶然  $H_{c2}$  の近傍で起こる可能性も提案されている [101]。しかし、1%程度の精度でパラメーターを選ばなければそのような偶然は起きないし、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の電子状態を元にした計算はそのようなパラメーターから程遠い [97]。よってあまり現実性はないと考えられる。

では、なぜこのような単純なシナリオが長い間見逃されてきたのだろうか。最大の理由はスピン軌道相互作用が  $\eta < 0.01$  となるほどに小さいとは考えられていなかったことである。しかし、クーパー対に働くスピン軌道相互作用を実際に計算してみると非常に小さな値がでてくるのは 4 章で見た通りである。多くの理論ではカイラル状態の 2 成分秩序変数のみしか考慮しないので、スピン偏極効果を記述できない。実際には 6 成分の秩序変数を考える必要があり、その場合にはスピン偏極効果がいつも現れるのである。つまり、スピン軌道相互作用が小さいことに気がつけば自動的に出てくる結論だった<sup>44</sup>。また、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の電子状態にはスピン偏極効果を大きくする特徴がある [84]。 $\gamma$  バンドのフェルミ面は van-Hove 特異点に近いので、磁場によるわずかなフェルミ面の変化が状態密度を大きく変化させ、スピン偏極効果が大きくなるのである。GL 理論では式 (44) の係数  $\alpha_{\text{sp}}$  が大きいことに相当する。

なお、スピン偏極効果によるクロスオーバーが起こる条件はスピン軌道相互作用が小さいということだけであり、カイラル状態の安定性とは関係がない。では、ゼロ磁場で他の状態が安定になる場合はどのような相図になるだろうか。そのようなケースについては具体的な計算を行っていないが、図 14 のような相図になると予想される。結果はゼロ磁場の基底状態が  $\vec{d} = p_x \hat{x} \pm p_y \hat{y}$  の

<sup>43</sup>実際に超流動ヘリウム 3 では図 13(a) に相当する相図が得られている。

<sup>44</sup>とはいえ、我々がそのことに気がつくのには 2 年ほどの時間が必要だった。

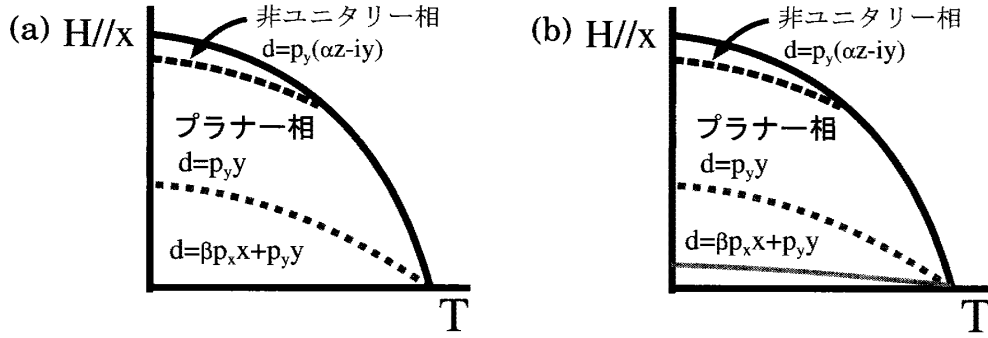


図 14:  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の面内磁場温度相図。(a) ゼロ磁場で  $\vec{d} = p_x \hat{x} \pm p_y \hat{y}$  が安定な場合。(b) ゼロ磁場で  $\vec{d} = p_y \hat{x} \pm p_x \hat{y}$  が安定な場合。

場合と  $\vec{d} = p_y \hat{x} \pm p_x \hat{y}$  の場合でやや異なる。どちらの場合にも高磁場領域でスピン偏極効果によるクロスオーバーが起こる。もう一つの両者に共通する特徴は低磁場の状態からプラナー状態への相転移が消失しクロスオーバーになることである。これはカイラル状態の場合とは異なる結果であり、両者を区別する特徴になりうる。実験的には中間磁場領域に相転移があるという報告があり [102]、それはカイラル状態が安定であることを支持している。しかし、その他の実験プローブによってこの相転移が観測されないことから状況はやや混沌としている。この点に関しては今後の実験的進展が期待される<sup>45</sup>。

#### 5.4 コバルト酸化物

次に、もう一つの計算例としてコバルト酸化物の P 波超伝導状態の相図を紹介しよう。面内磁場温度相図の計算結果を図 15 に示す。ここでは  $E_g$  バンドが P 波超伝導になる場合を考えている。左図はパウリ極限で有効 BCS モデルを平均場理論によって解析した結果、右図は有効 BCS モデルから導出した GL 理論を数値的に解析した結果を示す。詳細は文献 [93] に譲るが、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合以上に多彩な超伝導相が現われることがわかる。その原因は、スピン軌道相互作用が  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の場合ほど極端に小さくはないことにある。スピン軌道相互作用が小さすぎると磁場の効果によって超伝導状態がほぼ決まってしまう。実際、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対する図 12 と図 14 を見て高磁場領域にはほとんど違いがないことに気がつくだろう。それに対してコバルト酸化物の場合は  $\eta \sim 0.1$  と適度に大きな異方性があり、スピン軌道相互作用と磁場の様々な効果との競合によって多彩な超伝導相が現れるのである。スピン軌道相互作用が  $\eta \sim 1$  と大きくなると秩序変数の大部分が表に現れなくなるので、その場合も相図は単純になる傾向がある。つまり、理論的には  $\eta \sim 0.1$  程度の異方性がある場合が非常に面白い。

図 15 には A 相、B 相、C 相の 3 つのスピン三重項超伝導状態が現れている。このうち A 相はゼロ磁場で安定な  $P_{xy+}$  状態と同一のもので、他の 2 つは常磁性対破壊効果によって A 相の超伝導ギャップが異方的になることから低温領域で現われる相である。B 相はスピン軌道相互作用の面

<sup>45</sup> もう一つの問題は、高磁場領域における  $H_{c2}$  の振る舞いである。その温度依存性が典型的な超伝導体で期待される WHH 曲線から低磁場側にずれる原因をめぐって議論が行われている。

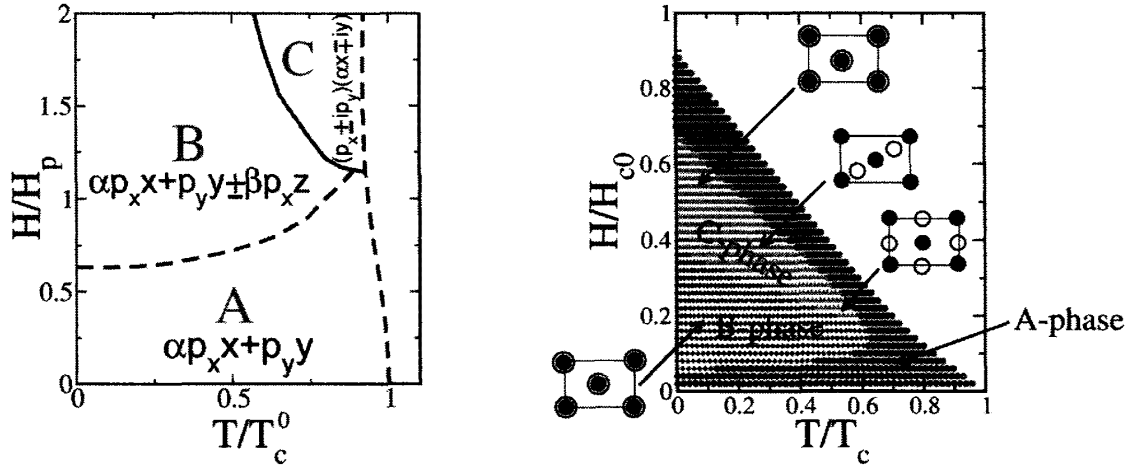


図 15: コバルト酸化物の P 波超伝導状態における磁場温度相図。a 軸方向の磁場を考えている。左図：パウリ極限で有効 BCS モデルを平均場理論によって解析した結果。右図：有効 BCS モデルから導出した GL 理論を数値的に解析した結果。([93] から引用)

不利な  $d_z$  成分によりギャップの等方性を回復した相である。C 相は非ユニタリー状態でありスピン空間でのギャップの等方性を失っているが、その代わりに波数空間での等方性を回復している。

図 15 の右図には B 相と C 相のボルテックス構造を示している。興味深いのは C 相で、そこでは半整数量子渦が安定になる。半整数量子渦は量子コンピューティングやトポロジカル超伝導との関連でも近年注目を集めている [103, 104]。経験的に非ユニタリー相では半整数量子渦が安定になりやすい傾向が見られるが、その安定性の定量的な見積りには精密な計算が必要である。

### 5.5 重い電子系スピン三重項超伝導体：UPt<sub>3</sub>

最後に、重い電子系スピン三重項超伝導体 UPt<sub>3</sub> について簡単に議論しよう。この系のスピン三重項超伝導状態に関してはスピン成分と軌道成分の両方に関して謎が残されている。スピン成分に関しては d ベクトルの異方性  $\eta$  が果たして大きいのかどうか、という問題である。軌道成分に関しては、どの既約表現に属するのかという基本的な問題に対して議論が続いている。

ここまで微視的な電子状態に基づく理論が発展したことで現象の理解も進んだことを強調してきた。しかし、UPt<sub>3</sub> に対しては残念ながらそのような段階まで到達していない。その最大に理由は UPt<sub>3</sub> の電子状態を記述するハミルトニアンを構成することが難しいことである。これは今後の努力でどうにかなるだろうと楽観的に考えているが、現状でははっきりと言えることは少ない。

しかし、4.3 節で述べた d 電子系に対する一般的な結果から類推されることが幾つかある。まずスピン成分に関して、UPt<sub>3</sub> においてクーパー対が感じるスピン軌道相互作用はかつて考えられたより小さいだろう。これまでは磁化率の異方性に基づいて推測されることが多かったが、実際には磁化率の異方性より d ベクトルの異方性の方がはるかに小さいのが一般的である。それが十分に小さいのであれば、超伝導秩序変数が d ベクトルの方向に対して擬縮退していることを意味し、磁場をかけると d ベクトルが回転することになる。それが藤らによる NMR の実験に対する自然



な解釈である [55]。言い換えるならば、藤らの NMR の結果によって  $\text{UPt}_3$  の秩序変数のスピン成分はほぼ決定されたことになる<sup>46</sup>。

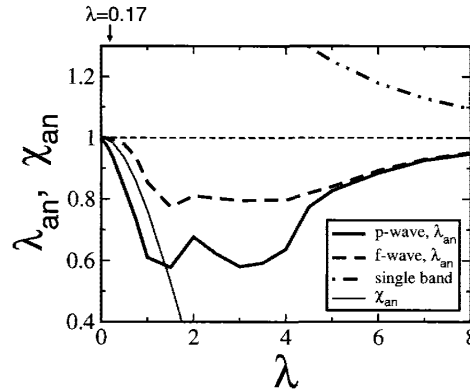


図 16: 2 軌道ハバードモデルにおける d ベクトルの異方性の計算結果。太い実線 (点線) は P 波 (F 波) 超伝導状態におけるエリアシュベルグ方程式の固有値の異方性  $\lambda_{\text{an}} = \lambda_e^{\uparrow\downarrow} / \lambda_e^{\uparrow\uparrow}$  を示す。  $1 - \lambda_{\text{an}}$  が大まかに d ベクトルの異方性  $\eta$  を表す。細い実線は磁化率の異方性を示す。  $\lambda = 0.17$  はコバルト酸化物の現実的な値を示している。

しかし、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  よりもはるかに LS 結合が大きい  $\text{UPt}_3$  においてクーパー対が感じるスピン軌道相互作用がなぜ小さいのか、という疑問に対する答えは明確でない。この問題に対してヒントになりうる計算結果を図 16 に示そう。これはコバルト酸化物の  $E_g$  軌道を考慮した 2 軌道ハバードモデルにおいて、d ベクトルの異方性  $\eta$  に対応する量を計算した結果である [70]。この図から分かるように、LS 結合  $\lambda$  が中間的な値を取るときに異方性は最大となり、 $\lambda$  が大きい極限で異方性は消失する。その理由は単純で、 $\lambda$  が大きい極限では軌道縮退が残らないので、2 軌道ハバードモデルが 1 軌道ハバードモデルにマップされるからである。マップされた 1 軌道モデルのクラマース二重項を擬スピンと見なしたとき、クーロン相互作用も含めてモデルの  $\text{SU}(2)$  対称性が回復する。このような単純なメカニズムで LS 結合が大きい極限の  $\eta$  が小さくなることは、三宅の議論でも既に指摘されていたことである [66]。U 系の重い電子系では LS 結合がフェルミエネルギーより大きいことが一般的なので、このようなメカニズムが働く可能性がある。実際には軌道縮退が完全に消えているわけではないので、その性質を明かにすることが問題の解決に向けての一步となるだろう。

一方、軌道成分の同定に対してはごく最近熱伝導 [56] および比熱 [105] の磁場方向依存性が報告されたので、それが重要なヒントになると思われる。町田らの実験で C 相における 4 回対称性の破れが観測されたことは軌道成分の同定に大きく近づいたと思われる。彼らの提案では  $E_{1u}$  表現の中でもやや特殊な波数依存性  $[(f_x(5z^2-r^2), f_y(5z^2-r^2))$  波] が仮定されているので、その解明には既約表現の議論を越えた理論が必要になるかもしれない。この点に関しては [11] でやや詳しい議論をしたので、興味がある方は参照して欲しい。いずれにしろ、彼らの実験にはおそらく多くの研究者が注目していると思うので、それを契機とした今後の発展が期待される。

<sup>46</sup> 文献 [38, 39] にはやや異なる見解も示されている。

## 6 空間反転対称性がない超伝導、磁性超伝導

この解説では主に空間反転対称性と時間反転対称性を持つ典型的なスピン三重項超伝導体について議論してきた。3.2.1 節でも述べたように、これらの基本的な対称性を持たないスピン三重項超伝導体の d ベクトルはその対称性の破れから決定的に重要な影響を受ける。その結果として、むしろ簡単に d ベクトルの構造を決定することができる。その例を以下にまとめておこう。

### 6.1 空間反転対称性がない超伝導

空間反転対称性がない系ではパリティが良い量子数にならないため、偶パリティ超伝導と奇パリティ超伝導が混成する [26]。つまり、スピン一重項超伝導とスピン三重項超伝導が共存する。しかし、ほとんどの場合ではどちらか一方の秩序変数が支配的となり、両者を明確に区別できる [74, 75]。その意味でスピン三重項超伝導の候補と考えられているのが CePt<sub>3</sub>Si である [26, 107]。

空間反転対称性がない結晶には、特有の反対称スピン軌道相互作用が存在する。それは一般に以下のようなハミルトニアンで表現される。

$$H_{\text{ASOC}} = \alpha \sum_{\vec{k}} \vec{g}(\vec{k}) \cdot \vec{S}(\vec{k}) \quad (48)$$

この式に現れる  $\vec{g}(\vec{k})$  が g ベクトルと呼ばれるもので、数多くある反対称スピン軌道相互作用を特徴づける。代表的なものとしてよく知られているのがラシュバ型であり、その g ベクトルは  $\vec{g}(\vec{k}) = (k_y, -k_x, 0)$  と表現される。ラシュバ型反対称スピン軌道相互作用は c 軸方向の鏡映対称性がない場合に現れる。正確に言うと、 $C_{4v}$  の点群に属する結晶群がラシュバ型に該当する。ラシュバ型以外にも様々な反対称スピン軌道相互作用があり、それぞれは固有の g ベクトルで特徴づけられる。結晶の対称性が決まれば g ベクトルの対称性も決まるからである。ラシュバ型の他に有名なものとしてドレッセルハウス型があり、 $T_d$  の点群に属する結晶において現れる。具体例として、zinc-blende 構造を持つ半導体がよく知られている。他にもより複雑な結晶構造とそれに対応する g ベクトルが多数存在する。これらについては Frigeri の博士論文にまとめられている [106]。

反対称スピン軌道相互作用はフェルミ面にスピン分裂を引き起こす。スピン分裂したフェルミ面をバンドと見なしたときクーパー対形成は一般にバンド内に限定されることから、安定な d ベクトルを決定することができる。その d ベクトルは g ベクトルに平行なものである [26]。しかし、実際には g ベクトルと d ベクトルは異なる波数依存性を持ち、両者がフェルミ面上で完全に平行になることはない [74, 75]。d ベクトルの波数依存性は主として有効引力相互作用によって決定されるので、g ベクトルの波数依存性に合わせて変形することは難しいからである。正確には「g ベクトルに最も平行な d ベクトルが安定である」ということになる。厳密ではないが、以下の量を最大にするような d ベクトルを求めればよい。

$$I = \langle |\hat{d}(\vec{k}) \cdot \hat{g}(\vec{k})|^2 \rangle_{\text{FS}} \quad (49)$$

ここで、 $\hat{d}(\vec{k}) = \vec{d}(\vec{k})/|\vec{d}(\vec{k})|$ ,  $\hat{g}(\vec{k}) = \vec{g}(\vec{k})/|\vec{g}(\vec{k})|$  であり、 $\langle \dots \rangle_{\text{FS}}$  はフェルミ面上での期待値である。この量を見積もるためには d ベクトルの波数依存性の他に g ベクトルの波数依存性を知る

必要がある。それを知るためには反対称スピン軌道相互作用の起源を知る必要がある。反対称スピン軌道相互作用を微視的に導出する方法についての詳しい記事を固体物理誌に連載中なので興味があるかたは参照して欲しい [29, 30]。

反対称スピン軌道相互作用によるフェルミ面のスピン分裂は超伝導ギャップよりはるかに大きいので、 $d$  ベクトルの異方性は  $O(1)$  のオーダーになる。これを表 2 と比べると非常に大きな異方性であることが分かる。つまり、空間反転対称性がないスピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトルは空間反転対称性がある場合と比べて非常に大きな異方性を持つ。

—— 空間反転対称性がないスピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトル ——

- (1) 反対称スピン軌道相互作用の  $g$  ベクトルに最も平行な  $d$  ベクトルが安定になる。
- (2) その異方性は非常に大きい。

## 6.2 局所的な空間反転対称性がない超伝導

前節で述べたように、空間反転対称性がない系では  $d$  ベクトルの異方性が非常に大きい。このことは以下のような事実を推測させる。

—— 局所的な空間反転対称性がないスピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトル ——

**局所的な空間反転対称性の破れが  $d$  ベクトルを決定する。**

なぜなら、系全体として空間反転対称性がある場合にも、結晶構造の一部に局所的な空間反転対称性の破れがある場合には非一様な反対称スピン軌道相互作用が現れるからである。その具体例として、層状欠陥があるスピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトルに関する研究が挙げられる [108]。そこでは、わずかな層状欠陥による空間的に非一様な反対称スピン軌道相互作用が  $d$  ベクトルに大きな影響を与えることが示された。この場合も  $g$  ベクトルに平行な  $d$  ベクトルが安定になる。このことから推測されるように、スピン三重項超伝導体の  $d$  ベクトルは方向性があるランダムネスに強く影響される。そのため、実験結果を解釈する際には試料の純度やその構造に細心の注意を払う必要がある。

## 6.3 強磁性超伝導

UGe<sub>2</sub>, URhGe, UCoGe などの重い電子系ウラン化合物で発見された強磁性超伝導体が注目を集めている。これらでは一般に超伝導ギャップより大きなスピン分裂がフェルミ面に起こるので、 $d$  ベクトルの構造を容易に決定することができる。これは 5 章で述べた常磁性対破壊効果とスピン偏極効果が著しく大きい場合に相当する。強磁性モーメント  $\vec{M}$  の向きを量子化軸に取ったとき、 $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンのフェルミ面が非等価になるので、常磁性対破壊効果と同様のメカニズムによ

り  $\Delta_{\uparrow\downarrow}$ ,  $\Delta_{\downarrow\uparrow}$  の成分が抑制される。また。スピン偏極効果により  $\Delta_{\uparrow\uparrow}$  と  $\Delta_{\downarrow\downarrow}$  の大きさが異なる非ユニタリー状態が安定になる。それを d ベクトルの言葉で表現すると以下のようなになる。

$$\vec{d}(\vec{k}) \propto \vec{m} \pm i\alpha\vec{n} \quad (50)$$

ここで  $\vec{m} \times \vec{n} = \vec{M}/|\vec{M}|$  である。 $\alpha = 1$  が  $\Delta_{\uparrow\uparrow} = 0$  あるいは  $\Delta_{\downarrow\downarrow} = 0$  に対応し、完全偏極クーパー対と呼ばれる状態を記述する。一方で、 $\alpha \neq 1$  となる状態を不完全偏極クーパー対と呼ぶ。

5.3 節で述べたようにスピン偏極効果はスピン軌道相互作用と競合するが、通常の強磁性体ではフェルミ面のスピン分裂が超伝導ギャップよりはるかに大きいので、ほぼ完全偏極したクーパー対が実現される。一方、弱い遍歴強磁性体である UCoGe では強磁性モーメントの値が小さく、圧力によって強磁性を抑制することもできるため [44]、不完全偏極クーパー対による非ユニタリー状態も実現されうる。どちらも強磁性超伝導体の発見までは考えられなかった新しい超伝導相とされているが、実は  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の高磁場超伝導相に現れていることは既に述べたとおりである。

#### 強磁性超伝導体の d ベクトル

- (1) 非ユニタリー状態が安定になる。
- (2) 弱い遍歴強磁性体では不完全偏極クーパー対が実現される。

## 6.4 反強磁性超伝導

空間反転対称性がない超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  では反強磁性とスピン三重項超伝導が共存する可能性が考えられている。この物質では反強磁性の波数が  $(0, 0, \pi)$  であり、面内のスピン相関が強磁性的であるためスピン三重項超伝導と共存しうるのである。共存相の d ベクトルを計算した結果から、反強磁性秩序が d ベクトルに与える 2 つの影響が明らかになった [75]。

- (1) ブリルアンゾーンの折りたたみ  $\implies \vec{d}(\vec{k}) \perp \vec{M}$  を安定化。
- (2) 反強磁性スピン揺らぎの異方性  $\implies \vec{d}(\vec{k}) \parallel \vec{M}$  を安定化。

反強磁性スピン三重項超伝導体の d ベクトルの構造は強磁性の場合ほど単純ではないが、上の結果を一般化すると以下のような結論が得られる。

#### 反強磁性超伝導体の d ベクトル

- (1) 反強磁性スピン揺らぎが強いとき、 $\vec{d}(\vec{k}) \parallel \vec{M}$  となる。
- (2) それ以外の場合は  $\vec{d}(\vec{k}) \perp \vec{M}$  となる。

この章の結果をまとめたものが表 4 と表 5 である。

	空間反転対称性がない系	層状欠陥がある系
d ベクトル	$\vec{d} \parallel \vec{g}$	$\vec{d} \parallel \vec{g}$
異方性 ( $\eta$ )	$O(1)$	$O(\alpha^2/E_F T_c)$

表 4: 空間反転対称性がない系、局所的な空間反転対称性がない系の d ベクトル。

	強磁性超伝導	反強磁性超伝導 (1)	反強磁性超伝導 (2)
d ベクトル	$\vec{d} \parallel \vec{m} \pm i\vec{n}$	$\vec{d} \parallel \vec{M}$	$\vec{d} \perp \vec{M}$
異方性 ( $\eta$ )	$O(1)$	$O(M^2/E_F^2 \mu_B^2)$	$O(M^2/E_F^2 \mu_B^2)$

表 5: 磁性超伝導体の d ベクトル。反強磁性超伝導体の (1) はフィードバック効果が強い場合 (2) はフィードバック効果が弱い場合。

## 7 まとめと今後の課題

この解説では微視的理論によるエキゾチック超伝導研究の一環として我々が行ったスピン三重項超伝導の研究についてその概要を述べた。特に大きかった発展は、d 電子系スピン三重項超伝導体のクーパー対に働くスピン軌道相互作用を正確に議論する枠組みができたことと、そこから現象論を導出する方法が確立したことである。その結果により  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の超伝導状態に対する理解が進んだことを紹介した。

しかし、この解説を読んでいただいた方は未だ残された課題が数多くあることに気づいたと思う。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に関しても興味深い課題が多く残されているがそれについては本文中で述べたのでここでは繰り返さない。それよりも、スピン三重項超伝導研究全体を見渡して思うのは、はっきりとした研究対象が少ないということである。この解説で f 電子系を除けばかなり精密な理論を組み立てられることを述べたつもりだが、その範囲で d ベクトルまで議論できる研究対象は実質的に  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  しかない。研究対象を広げようと思えば、f 電子系スピン三重項超伝導体に取り組まざるを得ない。

スピン三重項超伝導の理論研究として今後期待されるのはやはりウラン化合物の研究ではないかと思う。それは面白くも難しい問題である。しかし、日進月歩の進歩が続く中でこの課題に微視的理論の立場から取り組むことができる日も近いと感じている。現象論を越えて微視的な電子状態を見たとき、新しい知見が得られることは  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の例で見たとおりである。

## 謝辞

この解説で紹介した内容のうち、私自身に関わる研究成果は宇田川将文、小形正男、望月維人、Manfred Sigrist の各氏との共同研究によるものです。また、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の研究に際しては石田憲二、出口和彦、前野悦輝、三宅和正、野村拓司、山田耕作の各氏との議論が非常に有益でした。この

原稿中の図 3 は播磨尚朝氏に提供していただきました。研究室の学生である丸山大輔、吉田智大、川辺俊介、高松周平の各氏には原稿を一読して間違いを指摘していただきました。皆様に心からお礼申し上げます。

この研究は科研費補助金 (14740203, 17740215, 20029008, 21102506, 23102709) から支援を受けて行われました。また、数値計算の一部は京都大学基礎物理学研究所計算機システムを利用して行われました。

## 「超伝導・超流動研究の接点」シリーズの終了にあたって

本シリーズ「超伝導・超流動研究の接点」にあたって、担当編集委員を水島健さん（岡山大学）と私の 2 人で勤めさせていただきました。このシリーズを始めるにあたって期待したことについては物性研究 2009 年 8/9 月合併号に「はじめに」として書いています。その最後に記したことは「このシリーズが読者の皆様にとって興味深いものになることを心から願っております。」ということでした。果たしてこの願いはかなえられましたでしょうか。

このシリーズのそれぞれの原稿がどのように評価されるかはわかりません。しかし、少なくとも私自身は続々と届く原稿を大変興味深く拝見しました。それぞれの専門分野を生かした内容に対して労を惜しまず丁寧な解説を書いていただいた著者の方々には感謝の念にたえません。また、多くの方が専門的な内容の前に入門的な解説を付けて下さったことは専門外の読者にとって特に有益なことではないかと思います。多くの若手の方に書いていただけたことも良い方向に働いたと感じています。

幸いなことに幾人かの読者の方からこのシリーズに対する感謝の言葉をいただきました。お褒めの言葉ではありません。感謝の言葉です。物性研究という雑誌の特徴の一つは長い原稿を掲載できることだと思います。このシリーズも 30 ページ前後を標準とした比較的長い解説の集まりです。著者にとってこのような長い原稿を書くのは大きな負担だと思いますが、同時に存分に書けることは喜びでもあると思います。超伝導・超流動に関連する分野に興味を持たれている読者の方にとってそのような原稿を読む醍醐味もあったでしょうし、自身の研究に役立つアイデアもあったのではないのでしょうか。それを感謝の言葉として表現されたのではないかと推測しています。

しかし、私のところに届く力のこもった原稿は私にとって大きなプレッシャーにもなりました。私自身もこの解説を書くことになっていたので、私は原稿を書くのが嫌いな方ではありませんが、時間の制約に縛られた中で、このシリーズの一部として恥ずかしくないレベルのものを書くのは簡単ではないと思いました。最後は開き直って書いたのがこの解説です。私の解説もこれを読んでいただいた誰かにとって興味深いものであればいいな、そう心から願っております。

このシリーズにあたって、物性研究刊行会の野坂京子さんに大変お世話になりました。野坂さんの素晴らしい差配なしにこのシリーズは成り立たなかったと思います。物性研究が紙媒体の雑誌として使命を終える前にシリーズを終えることができたのも野坂さんのおかげです。本当にどうも有難うございました。

## 参考文献

- [1] 超伝導発見に関するエピソードは数多くの文献で紹介されている。特に新しいものとして、前野悦輝，岩佐義宏，鹿野田一司：「“Door meten tot weten” –超伝導発見 100 周年–」日本物理学会誌 **66** (2011) No.7, 553.
- [2] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer: Phys. Rev. 106, 162 (1957).
- [3] ティンカム「超伝導入門」(吉岡書店)。
- [4] シュリーファー「超伝導の理論」(丸善プラネット)。
- [5] ド・ジャン「Superconductivity of Metals and Alloys」(Westview Press 社)。
- [6] アプリコソフ「金属物理学の基礎 (下)」(吉岡書店)。
- [7] 中嶋 貞雄「超伝導入門」(培風館)。
- [8] 恒藤 敏彦「超伝導・超流動」(岩波書店)。
- [9] 斯波 弘行「固体の電子論 (5 章)」(和光システム研究所)。
- [10] 福山 秀敏「大学院物性物理学 2：強相関電子系」(講談社)。
- [11] 柳瀬陽一「強相関電子系の異方的超伝導：BCS 理論からエキゾチック超伝導へ」新学術領域「重い電子系の形成と秩序化」若手秋の学校のテキスト, 2011 年 9 月末発行。
- [12] 福山 秀俊，秋光 純編「超伝導ハンドブック」(朝倉書店)。
- [13] 黒木 和彦，青木 秀夫「超伝導」(東京大学出版会)。
- [14] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, and K. Yamada: “Theory of Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems” Phys. Rep. **387** (2003) 1.
- [15] A. J. Leggett: “A theoretical description of the new phases of liquid  $^3\text{He}$ ” Rev. Mod. Phys. **47** (1975) 331.
- [16] 山田 一雄，大見 哲巨「超流動」(培風館)。
- [17] D. Vollhardt and P. Wolfe: “The Superfluid Phases of Helium 3” (Taylor & Francis).
- [18] M. Sigrist and K. Ueda: “Phenomenological theory of unconventional superconductivity” Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 239.
- [19] 上田 和夫「遍歴電子系の磁性と超伝導 (第 1 章)」川畑 有郷・安岡 弘志編。
- [20] P. Fulde and R. A. Ferrell: Phys. Rev. **135** (1964) A550.
- [21] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **47** (1964) 1136.
- [22] Y. Matsuda and H. Shimahara: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051005.

- [23] 安立裕人, 池田隆介:「ゼーマン効果と超伝導渦糸状態」固体物理 **42** (2007) No.10, 647.
- [24] 池田隆介:「磁場下の超伝導」日本物理学会誌 **65** (2010) No.8, 598.
- [25] 柳瀬陽一:「有限の運動量を持つ超伝導クーパー対」パリティ **26** (2011) No.2, 44.
- [26] "Non-centrosymmetric Superconductivity" *ed. by* M. Sigrist and E. Bauer, Springer 社から出版予定.
- [27] 林伸彦, Manfred Sigrist:「空間反転対称性のない系での超伝導」固体物理 **41** (2006) No.10, 631.
- [28] 藤本聡:「空間反転対称性のない物質における超伝導」日本物理学会誌 **63** (2008) No.1, 18.
- [29] 柳瀬陽一, 播磨尚朝:「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態 (その 2) -空間反転対称性が破れた系の反対称スピン軌道相互作用-」固体物理 **46** (2011) No.6, 283.
- [30] 柳瀬陽一, 播磨尚朝:「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態 (その 3)」固体物理, 2011 年 10 月頃執筆予定.
- [31] Y. Yanase: Phys. Rev. B **80** (2009) 220510(R).
- [32] T. Yoshida and Y. Yanase: Submitted to Phys. Rev. A.
- [33] 嶋原 浩:「FFLO 状態と新しい超伝導体」物性研究 **96** (2011) 501.
- [34] 多田 靖啓:「空間反転対称性のない重い電子系超伝導体  $\text{CeRhSi}_3$ ,  $\text{CeIrSi}_3$  における上部臨界磁場」物性研究 **94** (2010) 375.
- [35] 石田 憲二:「層状ルテニウム酸化物超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の核磁気共鳴実験—スピン三重項超伝導の d vector の問題—」物性研究 **95** (2010) 1.
- [36] 佐藤 昌利:「トポロジカル超伝導体入門」物性研究 **94** (2010) 311.
- [37] 浅野 泰寛, 田仲 由喜夫:「異方性超伝導とその近接効果」物性研究 **95** (2010) 113.
- [38] J. A. Sauls: Adv. Phys. **43** (1994) 153.
- [39] R. Joynt and L. Taillefer: Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 235.
- [40] 研究会報告「スピン三重項超伝導をめぐって」物性研究 **68** (1997) 755.
- [41] 石田憲二, 藤秀樹, 北岡良雄:「強相関電子系におけるスピン三重項超伝導—NMR 実験を中心として—」固体物理 **38** (2003) No.3, 179.
- [42] 前野悦輝, 出口和彦:「スピン三重項超伝導:ルテニウム酸化物で実現した新しい量子凝縮状態」日本物理学会誌 **56** (2001) 817.
- [43] A. P. Mackenzie and Y. Maeno: Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 657.
- [44] 石田憲二, 服部泰佑, 井原慶彦, 中井祐介, 佐藤憲昭, 出口和彦, 田村暢之, 佐藤伊佐務:「U 系重い電子系超伝導体  $\text{UCoGe}$  における新奇な超伝導状態—コバルト核四重極共鳴 ( $^{59}\text{Co}$  NQR) 実験による強磁性と超伝導の微視的共存—」固体物理 **45** (2010) No.6, 319.



- [45] A. D. Huxley, S. J. C. Yates, F. Lvy, and I. Sheikin: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 051011.
- [46] 水島 健:「p 波超流動研究の新たな展開 - マヨラナ型準粒子と非可換量子渦」物性研究 **97** (2011) 11 月号.
- [47] 守谷 亨「磁性物理学」(朝倉書店) .
- [48] T. Moriya and K. Ueda: “Spin fluctuations and high temperature superconductivity” Adv. Phys. **49** (2000) 555.
- [49] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3678.
- [50] 野村拓司, 山田耕作:「フェルミ液体論に基づく異方的超伝導理論の発展」日本物理学会誌 **59** (2004) 893.
- [51] K. Hoshihara and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2679.
- [52] Y. Tada, N. Kawakami, and S. Fujimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) Suppl. A SA006.
- [53] 堤康雅:「円筒容器中の超流動  $^3\text{He}$ -A 相における織目構造」物性研究 **94** (2010) 26.
- [54] 青山和司:「多孔質媒質中における超流動  $^3\text{He}$ 」物性研究 **94** (2010) 271.
- [55] K. Machida, T. Nishira, and T. Ohmi: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 3364.
- [56] Y. Machida, A. Itoh, Y. So, K. Izawa, Y. Haga, E. Yamamoto, N. Kimura, Y. Onuki, Y. Tsutsumi, and K. Machida: arXiv:1107.3082.
- [57] D. A. Walko, J.-I. Hong, T. V. Chandrasekhar Rao, Z. Wawrzak, D. N. Seidman, W. P. Halperin, and M. J. Bedzyk: Phys. Rev. B **63** (2001) 054522.
- [58] L. H. Thomas: Nature **117** (1926) 514.
- [59] 柳瀬陽一, 播磨尚朝:「スピン軌道相互作用と結晶中の電子状態 (その 1) -孤立原子におけるスピン軌道相互作用の定量的評価-」固体物理 **46** (2011) No.5, 229.
- [60] Y. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2456.
- [61] K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 024714.
- [62] P. W. Anderson: Phys. Rev. B **30** (1984) 4000.
- [63] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1374.
- [64] H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, and Y. Onuki: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3129.
- [65] H. Tou, K. Ishida, and Y. Kitaoka: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1245.
- [66] K. Miyake: in “*Theory of Heavy Fermions and Valance Fluctuations*” ed. by T. Kasuya and T. Saso, (Springer, 1985) p.256.

- [67] T. Takimoto: Phys. Rev. B **62** (2000) R14641.
- [68] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1993.
- [69] Y. Yanase and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 673.
- [70] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2568.
- [71] T. Kuwabara and M. Ogata: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4586; M. Ogata: J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 1329.
- [72] M. Sato and M. Kohmoto: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3505.
- [73] K. Kuroki, M. Ogata, R. Arita, and H. Aoki: Phys. Rev. B **63** (2001) 060506(R).
- [74] Y. Yanase and M. Sigrist: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 043712.
- [75] Y. Yanase and M. Sigrist: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 124711.
- [76] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura and M. Sigrist: Nature **374** (1998) 558.
- [77] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 167002.
- [78] K. Miyake and O. Narikiyo: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1423.
- [79] T. Nomura and K. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 404.
- [80] D. F. Agterberg, T. M. Rice, and M. Sigrist: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3374.
- [81] Y. Yoshioka and K. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 074701.
- [82] H. Murakawa, K. Ishida, K. Kitagawa, Z. Q. Mao, and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 167004; H. Murakawa, K. Ishida, K. Kitagawa, H. Ikeda, Z. Q. Mao, and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. (2007) 024716.
- [83] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Miyake, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno: Phys. Rev. B **65** (2002) 132507.
- [84] M. Udagawa, Y. Yanase, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2905.
- [85] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki: Nature **422** (2003) 53.
- [86] 桜井裕也, 室町英治: 「水和コバルト酸化物の超伝導相と磁気秩序相」 固体物理 **41** (2006) No.6.
- [87] M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1839.
- [88] O. I. Motrunich and P. A. Lee: Phys. Rev. B **69** (2004) 214516.

- [89] M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 147005; M. Mochizuki, Y. Yanase, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1670.
- [90] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 430.
- [91] K. Yada and H. Kontani, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 033705; K. Yada and H. Kontani: Phys. Rev. B **77** (2008) 184521.
- [92] 佐藤 正俊 : 「コバルト酸化物の超伝導」 パリティ **23** (2008) No.5.
- [93] Y. Yanase, M. Mochizuki, and M. Ogata: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 3351.
- [94] K. Kuroki, S. Onari, Y. Tanaka, R. Arita, and T. Nojima: Phys. Rev. B **73** (2006) 184503.
- [95] Y. Yanase and M. Ogata: J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 480; Y. Yanase and M. Ogata: Physica C **460** (2007) 399; Y. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 124715.
- [96] 柳瀬陽一, 萬直行 : 「ドーピングされた半導体の局在と超伝導 – ホウ素ドーピングダイヤモンド, SiC, Si –」 固体物理 **43** (2008) No.10, 637.
- [97] M. Udagawa, Y. Yanase, and M. Ogata: 投稿準備中.
- [98] D. F. Agterberg: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5184.
- [99] S. NishiZaki, Y. Maeno, and Z. Q. Mao: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 572.
- [100] K. Deguchi, M. A. Tanatar, Z. Q. Mao, T. Ishiguro, and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 2839.
- [101] R. P. Kaur, D. F. Agterberg, and H. Kusunose: Phys. Rev. B **72** (2005) 144528.
- [102] K. Tenya, S. Yasuda, M. Yokoyama, H. Amitsuka, K. Deguchi, and Y. Maeno: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 023702.
- [103] N. Read and D. Green: Phys. Rev. B **61** (2000) 10267.
- [104] D. A. Ivanov: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 268.
- [105] 橘高俊一郎 : 私信.
- [106] P. A. Frigeri: 博士論文.
- [107] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, Ch. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Yu. Seropegin, H. Noel, M. Sigrist, and P. Rogl: Phys. Rev. Lett **92** (2004) 027003.
- [108] Y. Yanase: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 084701.